

عمر بنظري و تمارين

من التطورات الرتبة ٤

تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن



الشعب : علوم تجريبية
رياضيات ، تقني رياضي

www.sites.google.com/site/faresfergani

السنة الدراسية : 2015/2014

المحتوى المفاهيمي : 01

الأحماض و الأسس و التوازن الكيميائي

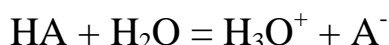
مفهوم الحمض و الأساس

• مفهوم الحمض :

- حسب برونشند الحمض HA هو كل فرد كيميائي جزيئيا كان أم شارديا قادر على التخلي عن بروتون H^+ أو أكثر خلال تفاعل كيميائي . وفق المعادلة :



- ينحل الحمض HA في الماء وفق المعادلة :

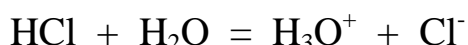


و بالتالي يمكن القول أن الحمض هو كل فرد كيميائي قادر على إعطاء شوارد الهيدرونيوم H_3O^+ أثناء انحلاله في الماء .

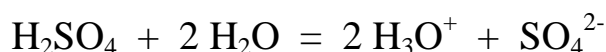
- إذا كان الحمض HA تام الانحلال في الماء يقال عنه حمض قوي ، أما إذا كان انحلاله في الماء جزئيا يقال عنه حمض ضعيف .

أمثلة :

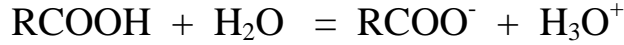
• حمض كلور الهيدروجين HCl هو حمض قوي ، ينحل في الماء وفق المعادلة :



• حمض الكبريت H_2SO_4 هو حمض قوي ، ينحل في الماء وفق المعادلة :

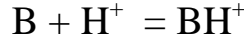


• كل الأحماض التي من الشكل RCOOH (مثل حمض الميثانويك HCOOH ، الإيثانويك CH₃COOH ، حمض البنزويك C₆H₅COOH) هي أحماض ضعيفة تنحل في الماء وفق المعادلة الكيميائية التالية :

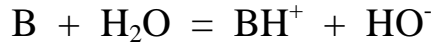


• مفهوم الأساس :

- حسب برونشستد الأساس B هو كل فرد كيميائي جزيئيا كان أم شارديا قادر على تثبيت بروتون H⁺ أو أكثر خلال تفاعل كيميائي . وفق المعادلة :



- ينحل الأساس B في الماء وفق المعادلة :



و بالتالي يمكن القول أن الأساس هو كل فرد كيميائي قادر على إعطاء شوارد الهيدروكسيد HO⁻ أثناء انحلاله في الماء .

- إذا كان الأساس B تام الانحلال في الماء يقال عنه أساس قوي ، أما إذا كان انحلاله في الماء جزئيا يقال عنه أساس ضعيف .

أمثلة :

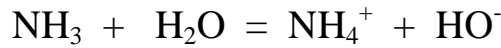
• هيدروكسيد الصوديوم NaOH هو أساس قوي ، ينحل في الماء وفق المعادلة :



• هيدروكسيد البوتاسيوم KOH هو أساس قوي ينحل في الماء وفق المعادلة :



• النشادر NH₃ هو أساس ضعيف ينحل في الماء وفق المعادلة :



ملاحظة :

يمكن للماء H₂O أن يسلك سلوك حمض وذلك بتخليه عن بروتون هيدروجين H⁺ ليتحول إلى شاردة الهيدروكسيد HO⁻ ، وفق المعادلة :



كما يمكنه أيضا أن يسلك سلوك أساس و ذلك بتثبيته لبروتون هيدروجين H⁺ ليتحول إلى شاردة الهيدرونيوم H₃O⁺ وفق المعادلة :



يقال عن الماء في هذه الحالة و كذلك كل نوع كيميائي يسلك هذا السلوك أنه مذذب .

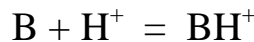
• مفهوم الثنائية (أساس/حمض) :

- لكل حمض أساس مرافق و لكل أساس حمض مرافق .

- عندما يتخلى الحمض HA على بروتون H⁺ يعطي أساسه المرافق A⁻ وفق المعادلة :



و عندما يثبت أساس B بروتون H⁺ يعطي حمضه المرافق BH⁺ وفق المعادلة :



- نرسم للحمض و أساسه المرافق أو الأساس و حمضه المرافق بثنائية من الشكل (أساس/حمض) و تدعى الثنائية حمض أساس .

أمثلة لبعض الثنائيات :

الحمض	الأساس	الثنائية (أساس/حمض)
H_2O	OH^-	(H_2O/OH^-)
HBr	Br^-	(HBr/Br^-)
NH_4^+	NH_3	(NH_4^+/NH_3)
CH_3COOH	CH_3COO^-	(CH_3COOH/CH_3COO^-)
H_3O^+	H_2O	(H_3O^+/H_2O)

التمرين (1) :

أكتب صيغة الحمض المرافق لكل أساس و صيغة الأساس المرافق لكل حمض مع تحديد الثنائية (أساس/حمض) في كل ما يلي :

الحمض	الأساس	الثنائية (أساس/حمض)
	HO^-	
HNO_3		
	NH_3	
$HCOOH$		
	SO_4^{2-}	
	CH_3O^-	
	$NaOH$	
HCl		
	PO_4^{3-}	
$CH_3NH_3^+$		
	CH_3COO^-	

الأجوبة :

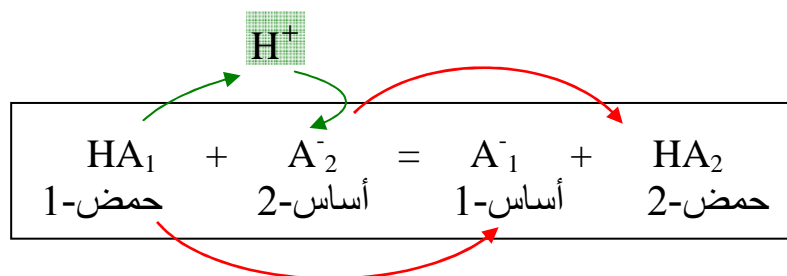
الحمض المرافق و الأساس المرافق :

الحمض	الأساس	الثنائية (أساس/حمض)
H_2O	OH^-	(H_2O/OH^-)
HNO_3	NO_3^-	(HNO_3/NO_3^-)
NH_4^+	NH_3	(NH_4^+/NH_3)
$HCOOH$	$HCOO^-$	$(HCOOH/HCOO^-)$
HSO_4^-	SO_4^{2-}	(HSO_4^-/SO_4^{2-})
H_2SO_4		(H_2SO_4/SO_4^{2-})
CH_3COOH	CH_3COO^-	(CH_3COOH/CH_3COO^-)
Na^+	$NaOH$	$(Na^+/NaOH)$
HCl	Cl^-	(HCl/Cl^-)

HPO_3^{2-}	PO_3^{3-}	$(\text{HPO}_3^{2-}/\text{PO}_3^{3-})$
H_2PO_3^-		$(\text{H}_2\text{PO}_3^-/\text{PO}_3^{3-})$
H_3PO_3		$(\text{H}_3\text{PO}_3/\text{PO}_3^{3-})$
CH_3NH_3^+	CH_3NH_2	$(\text{CH}_3\text{NH}_3^+/\text{CH}_3\text{NH}_2)$
CH_3COOH	CH_3COO^-	$(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-)$

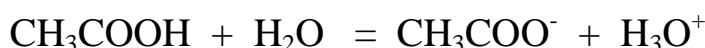
• مفهوم التفاعل حمض - أساس :

حسب العالمين برونشتد و لوري ، التفاعل حمض- أساس هو كل تفاعل يحدث فيه تبادل بروتوني (فقدان و اكتساب بروتون H^+) بين حمض و أساس لينتج الأساس و الحمض المرافقين وفق الآلية المبينة في المعادلة التالية :



أمثلة :

• ينحل حمض الإيثانويك CH_3COOH في الماء وفق المعادلة :



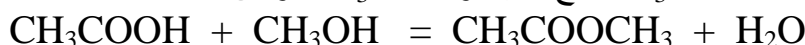
هذا التفاعل هو تفاعل حمض- أساس ، لأنه حدث فيه تبادل بروتوني كما يلي :



و الثنائيتين (أساس/حمض) الداخلتين في التفاعل هما :



• يتفاعل حمض الإيثانويك CH_3COOH مع الميثانول CH_3OH وفق المعادلة :

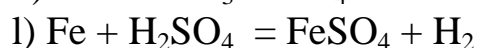
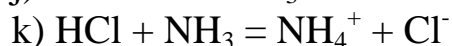
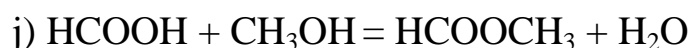


هذا التفاعل ليس تفاعل حمض- أساس ، لأنه لم يحدث فيه تبادل بروتوني .

التمرين (2) :

من بين التفاعلات التالية ما هي التفاعلات التي تعتبر تفاعل حمض-أساس مبينا الثنائيات (أساس/حمض) الداخلة في التفاعل .

- $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4^+ + \text{HO}^-$
- $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$
- $\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Na} = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^- + \text{Na}^+ + 1/2\text{H}_2$
- $\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
- $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{HO}^-_{(\text{aq})} = \text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{s})}$
- $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{CH}_3\text{COOH} = \text{CH}_3\text{NH}_3^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$

**الأجوبة :**

التفاعل حمض أساس :

التفاعل	تفاعل حمض أساس أم لا	التبادل البروتوني الحادث	الثنائيات (أساس/حمض)
a	نعم	$\text{NH}_3 + \text{H}^+ = \text{NH}_4^+$ $\text{H}_2\text{O} = \text{HO}^- + \text{H}^+$	$(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3)$ $(\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-)$
b	لا		
c	نعم	$\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ = \text{H}_3\text{O}^+$ $\text{H}_2\text{O} = \text{HO}^- + \text{H}^+$	$(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O})$ $(\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-)$
d	لا		
e	نعم	$\text{HCl} = \text{Cl}^- + \text{H}^+$ $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ = \text{H}_3\text{O}^+$	(HCl/Cl^-) $(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O})$
F	لا		
g	نعم	$\text{HCOOH} = \text{HCOO}^- + \text{H}^+$ $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ = \text{H}_3\text{O}^+$	$(\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-)$ $(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O})$
h	لا		
i	نعم	$\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{H}^+ = \text{CH}_3\text{NH}_3^+$ $\text{CH}_3\text{COOH} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$	$(\text{CH}_3\text{NH}_3^+/\text{CH}_3\text{NH}_2)$ $(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-)$
j	لا		
k	نعم	HCl/Cl^- $\text{NH}_3 + \text{H}^+ = \text{NH}_4^+$	(HCl/Cl^-) $(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3)$
l	لا		

• النسبة الكتلية :

النسبة الكتلة P (أو نسبة النقاوة) في نوع كيميائي غير نقي تركيزه المولي C_0 و كثافته d ، هي كتلة النوع الكيميائي النقي في 100 g من النوع الكيميائي غير النقي ، يعبر عنها بأحد العلاقة التالية :

$$P = \frac{M.C_0}{10.d}$$

التمرين (3) :

عينة مخبرية S_0 لمحلول هيدروكسيد الصوديوم تحمل المعلومات التالية : $d = 1.3$ و 27% - بين بالحساب أن التركيز المولي للمحلول يقارب $C_0 = 8.8 \text{ mol.L}^{-1}$.

الأجوبة :

- التركيز المولي للمحلول :

$$C_0 = \frac{10 \cdot d \cdot P}{M} = \frac{10 \cdot 1.3 \cdot 27}{40} = 8.8 \text{ mol/L}$$

pH - المحاليل المائية**• مفهوم الـ pH :**

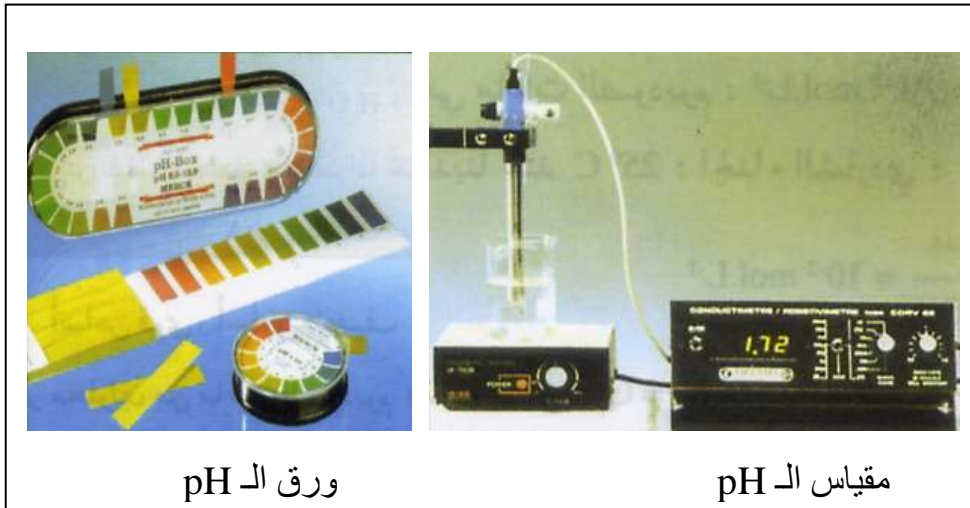
- من أجل المحاليل الممددة (المخففة) يعرف الـ pH بالعلاقة التالية :

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

و هذه العلاقة تكافئ :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \text{ mol/L}$$

- بازدياد قيمة الـ pH تنقص قيمة $[\text{H}_3\text{O}^+]$ و العكس صحيح .
- من أجل قياس pH محلول نستعمل جهاز إلكتروني يدعى pH متر إذا كان القياس يتطلب دقة ، و يمكن استعمال ورق pH إذا كان القياس لا يتطلب دقة .

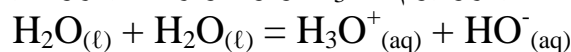


ورق الـ pH

مقياس الـ pH

• الجداء الشاردي للماء في المحاليل المائية :

- الماء المقطر يتفكك ذاتيا إلى شوارد الهيدرونيوم H_3O^+ و شوارد الهيدروكسيد HO^- وفق المعادلة :



- هذا التفكك ضعيف جدا ، ما يجعل الماء المقطر ناقل ضعيف جدا للتيار الكهربائي .

- في الدرجة 25°C يكون :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-] = 10^{-7} \text{ mol/L}$$

و عند هذه الدرجة يكون أيضا :

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-] = 10^{-14}$$

- يعرف هذا الجداء بالجداء الشاردي للماء ، يرمز له بـ Ke و هو بدون وحدة و نكتب :

$$\text{Ke} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]$$

- قيمة هذا الجداء نفسها في جميع المحاليل المائية عند نفس درجة الحرارة .

- إذا ازدادت قيمة $[\text{H}_3\text{O}^+]$ في محلول ما ، ينتج عنها نقصان في قيمة $[\text{HO}^-]$ كي يبقى الجداء $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]$ ثابت في المحلول .

- تتغير قيمة الـ Ke بتغير درجة الحرارة كما مبين في الجدول التالي :

درجة الحرارة	0	25°C	40°C	60°C	80°C	100°C
Ke	$1.1 \cdot 10^{-15}$	$1.0 \cdot 10^{-14}$	$3.0 \cdot 10^{-14}$	$1.0 \cdot 10^{-13}$	$2.5 \cdot 10^{-13}$	$5.5 \cdot 10^{-13}$

- مثلما عرفنا الـ pH فإن الـ pKe يعبر عنه بالعلاقة :

$$\text{pKe} = -\log \text{Ke}$$

و هذه العلاقة تكافئ :

$$\text{Ke} = 10^{-\text{pKe}}$$

مثال :

في الدرجة 25°C يكون :

$$\text{Ke} = 10^{-14} \rightarrow \text{pKe} = 14$$

في الدرجة 60°C يكون :

$$\text{Ke} = 10^{-13} \rightarrow \text{pKe} = 13$$

● سلم الـ pH :

في الماء المقطر و المحلول المعتدل يكون :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-]$$

ومنه يكون :

$$\text{Ke} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]^2$$

$$\text{Ke} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2$$

$$\log K_e = \log [H_3O^+]^2$$

$$\log K_e = 2 \log [H_3O^+]$$

$$-\log K_e = 2(-\log [H_3O^+])$$

$$pK_e = 2pH$$

إذن :

$$pH = \frac{1}{2} pK_e$$

- أثناء انحلال حمض في الماء المقطر نحصل على محلول حمضي ، و عندها يزداد $[H_3O^+]$ و ينقص الـ pH ليكون :

$$pH < \frac{1}{2} pK_e$$

- أثناء انحلال الأساس في الماء المقطر نحصل على محلول أساسي ، و عندها ينقص $[H_3O^+]$ و يزداد الـ pH ليكون :

$$pH > \frac{1}{2} pK_e$$

- pH المحلول محصور بين 0 و pKe و يمكن الحصول على الجدول التالي :

سلم الـ pH في المحاليل المائية عند الدرجة كيميائية		
أساسية	معتدلة	حمضية
$\frac{1}{2} pK_e < pH < pK_e$	$pH = \frac{1}{2} pK_e$	$0 < pH < \frac{1}{2} pK_e$

مثال :

المحاليل المائية عند الدرجة 25°C (pKe = 14)		
أساسية	معتدلة	حمضية
$pH > 7$	$pH = 7$	$pH < 7$

المحاليل المائية عند الدرجة 60°C (pKe = 13)		
أساسية	معتدلة	حمضية
$pH > 6.5$	$pH = 6.5$	$pH < 6.5$

التمرين (4) :

أكمل الجدول التالي علما أن القيم معطاة عند الدرجة 25°C .

pH	2		3.4		8		
$[\text{H}_3\text{O}^+]$ (mol.L ⁻¹)		$4 \cdot 10^{-3}$				$1.25 \cdot 10^{-9}$	
$[\text{HO}^-]$ (mol.L ⁻¹)							$1.25 \cdot 10^{-4}$
الطبيعة				معتدل			

الأجوبة :

إكمال الجدول :

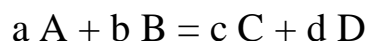
pH	2	2.4	3.4	7	8	8.9	10.1
$[\text{H}_3\text{O}^+]$ (mol.L ⁻¹)	10^{-2}	$4 \cdot 10^{-3}$	$3.98 \cdot 10^{-4}$	10^{-7}	10^{-8}	$1.25 \cdot 10^{-9}$	$8 \cdot 10^{-11}$
$[\text{HO}^-]$ (mol.L ⁻¹)	10^{-12}	$2.5 \cdot 10^{-12}$	$2.51 \cdot 10^{-11}$	10^{-7}	10^{-6}	$8 \cdot 10^{-6}$	$1.25 \cdot 10^{-4}$
الطبيعة	حمضي	حمضي	حمضي	معتدل	أساسي	أساسي	أساسي

3- التوازن الكيميائي**تعريف التوازن الكيميائي :**

- إذا كان التفاعل الكيميائي عكوس فهو حتما سيكون غير تام لأن الأنواع الكيميائية الناتجة تتفاعل بعدما تتشكل ، وهذا ما يجعل المتفاعلات لا تختفي كليا .
- في التحول غير التام عند نلاحظ عدم تطور الجملة الكيميائية بعد مدة ، أي عندما تكون المتفاعلات و النواتج موجودة في الحالة النهائية بكميات ثابتة نقول عن الجملة الكيميائية أنها في حالة توازن .
- عند التوازن يتوقف التفاعل ظاهريا فقط ، لكن على المستوى المجهرى لا يتوقف و إنما يكون التفاعل و التفاعل المعاكس ثابتي و متساويي السرعة (توازن ديناميكي) .

كسر التفاعل :

- نعتبر جملة كيميائية تتكون من الأنواع الكيميائية A ، B ، C ، D متوازنة و وفق المعادلة :



في لحظة t من التفاعل ، نعرف كسر التفاعل الذي يرمز له بـ Q_r و هو بدون وحدة بالعلاقة :

$$Q_r = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$$

- في وسط تفاعلي مائي ، لا يدخل في عبارة كسر التفاعل السابقة كل نوع كيميائي غازي أو صلب أو إذا كان النوع الكيميائي بزيادة مثل الماء أو شوارد الهيدرونيوم H_3O^+ عندما تستعمل في تحميض وسط تفاعلي .
- كسر التفاعل ليس له وحدة .
- في نهاية التفاعل غير التام (المحدود) يكون :

$$Q_r = Q_{rf} = K$$

يسمى المقدار K بثابت التوازن الكيميائي و نكتب :

$$K = \frac{[C]_f^c [D]_f^d}{[A]_f^a [B]_f^b}$$

- في نهاية التفاعل التام لا معنى لثابت التوازن الكيميائي K لأن تركيز أحد المتفاعلين أو كلاهما يكون معدوم .

● نسبة التقدم :

- في اللحظة t من التحول الكيميائي أين يكون التقدم x ، تعرف نسبة تقدم التفاعل في هذه اللحظة و التي يرمز لها بـ τ و هي بدون وحدة و محصورة بين 0 و 1 بالعلاقة :

$$\tau = \frac{x}{x_{\max}}$$

- في نهاية التفاعل أين يكون $x = x_f$ ، يعبر عن نسبة التقدم و التي تسمى في هذه الحالة نسبة التقدم النهائي بالعلاقة :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}}$$

- إذا كان في تفاعل ما $x_f = x_{\max}$ أو $\tau_f = 1$ فإن هذا التفاعل يكون تام .
- إذا كان في تفاعل ما $x_f < x_{\max}$ أو $\tau_f < 1$ فإن هذا التفاعل يكون غير تام .
- إذا كان في تفاعل ما $Q_{rf} \gg 10^4$ ، يمكن اعتبار التفاعل تام .

ملحظة :

- أثبتت التجارب أن نسبة التقدم النهائي لا تتغير بتغير درجة الحرارة في حين تتناقص بزيادة التراكيز الابتدائية للمتفاعلات ، كما أن ثابت التوازن K (كسر التفاعل النهائي Q_{rf}) يتغير بتغير درجة الحرارة ، و لا يتغير بتغير التراكيز الابتدائية للمتفاعلات .

التمرين (5) :

- 1- نحضر محلول لحمض الإيثانويك CH_3COOH تركيزه المولي الابتدائي $C_1 = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ وحجمه $V_1 = 100 \text{ ml}$ قيمة pH له $\text{pH} = 3,7$ عند الدرجة 25°C .
أ- أكتب معادلة انحلال حمض الإيثانويك في الماء .
ب- أنشئ جدول تقدم التفاعل ، و حدد من خلاله قيمة التقدم الأعظمي .
ج- أوجد التقدم النهائي x_f و كذا نسبة التقدم النهائي τ_{f1} . ماذا تستنتج ؟
د- أكتب عبارة ثابت التوازن للتفاعل ثم بين أنه يساوي القيمة : $K_1 = 1,6 \cdot 10^{-5}$.
- 2- نقيس عند الدرجة 25°C الناقلية النوعية لمحلول آخر لحمض الإيثانويك تركيزه $C_2 = 0,1 \text{ mol/L}$ فنجد : $\sigma = 5 \cdot 10^{-2} \text{ S/m}$.

أ- اعتمادا على جدول التقدم أثبت ما يلي :

$$[CH_3COO^-]_f = [H_3O^+]_f \cdot$$

$$[CH_3COOH]_f = C - [H_3O^+]_f \cdot$$

ب- أكتب عبارة $[H_3O^+]_f$ بدلالة $\lambda(H_3O^+)$ و $\lambda(CH_3COO^-)$ و σ . ثم أحسب قيمتها

ج- أثبت أن : $\tau_f = \frac{[H_3O^+]_f}{C}$ ، ثم بين أن نسبة التقدم النهائي $\tau_{f2} = 1.25$.

د- أحسب ثابت التوازن الكيميائي K_2 في هذا التفاعل .

3- من خلال قيم كل من τ_{f1} ، τ_{f2} ، K_1 ، K_2 :

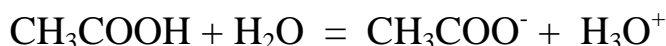
- ما تأثير التراكيز الابتدائية على ثابت التوازن K .

- ما تأثير التراكيز الابتدائية على نسبة التقدم النهائي τ_f .

يعطى : $\lambda(H_3O^+) = 35.9 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ، $\lambda(CH_3COO^-) = 4.1 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

الأجوبة :

1-أ- معادلة الانحلال :



ب- جدول التقدم النهائي :

الحالة	التقدم	$CH_3COOH + H_2O = CH_3COO^- + H_3O^+$			
ابتدائية	$x = 0$	$n_0 = CV$	بز	0	0
انتقالية	x	$CV - x$	بز	x	x
نهائية	x_f	$CV - x_f$	بز	x_f	x_f

$$n_0(CH_3COOH) = CV = 2.7 \cdot 10^{-3} \cdot 0.1 = 2.7 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

- التقدم الأعظمي x_{\max} :

- إذا اعتبرنا التفاعل تام :

$$CV - x_{\max} = 0 \rightarrow x_{\max} = CV = 2.7 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

ج- التقدم النهائي x_f :

$$PH = 3.7 \rightarrow [H_3O^+]_{f1} = 10^{-3.7} = 2.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

من جدول التقدم :

$$[H_3O^+]_{f1} = \frac{n_{1f}(H_3O^+)}{V_1} = \frac{x_{f1}}{V_1} \rightarrow x_{f1} = [H_3O^+]_{f1} \cdot V_1$$

$$x_{f1} = 2 \cdot 10^{-4} \cdot 0.1 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

- النسبة النهائية للتقدم τ_f :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}}$$

$$\tau_{f1} = \frac{2 \cdot 10^{-5}}{2.7 \cdot 10^{-4}} = 0.074 \quad (7.4 \%)$$

الاستنتاج :

نلاحظ : $\tau_f < 1$ ، نستنتج أن انحلال حمض الإيثانويك في الماء هو تحول غير تام ، كما أن الإيثانويك هو حمض ضعيف .

د- عبارة ثابت التوازن الكيميائي K :

$$K_1 = \frac{[H_3O^+]_{f1} [CH_3COO^-]_{f1}}{[CH_3COOH]_{f1}}$$

إثبات أن $K = 1.6 \cdot 10^{-5}$:

$$\bullet [H_3O^+]_{f1} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\bullet [CH_3COO^-]_{f1} = \frac{x_{f1}}{V_1} = \frac{2 \cdot 10^{-5}}{0.1} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\bullet [CH_3COOH]_{f1} = \frac{2.7 \cdot 10^{-4} - x_{f1}}{0.1} = \frac{2.7 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-5}}{0.1} = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$K_1 = \frac{2 \cdot 10^{-4} \cdot 2 \cdot 10^{-4}}{2.5 \cdot 10^{-3}} = 1.6 \cdot 10^{-5}$$

2-أ- إثبات $[CH_3COO^-]_f = [H_3O^+]_f$:

اعتمادا على جدول التقدم :

$$\bullet [H_3O^+]_f = \frac{n_f(H_3O^+)}{V} \rightarrow [H_3O^+]_f = \frac{x_f}{V}$$

$$\bullet [CH_3COO^-]_f = \frac{n_f(CH_3COO^-)}{V} = \frac{x_f}{V}$$

$$[CH_3COO^-]_f = [H_3O^+]_f$$

• إثبات $[CH_3COOH]_f = C - [H_3O^+]_f$:

اعتمادا على جدول التقدم :

$$\bullet [H_3O^+]_f = \frac{x_f}{V}$$

$$\bullet [CH_3COOH]_f = \frac{n_f(CH_3COOH)}{V} = \frac{CV - x_f}{V}$$

$$[CH_3COOH]_f = \frac{CV}{V} - \frac{x_f}{V}$$

$$[CH_3COOH]_f = C - [H_3O^+]_f$$

ب- عبارة $[H_3O^+]_f$ بدلالة $\lambda(CH_3COO^-)$ ، $\lambda(H_3O^+)$ ، δ :

$$\delta = \lambda(H_3O^+) [H_3O^+] + \lambda(CH_3COO^-) [CH_3COO^-]_f$$

وجدنا سابقا :

$$[CH_3COO^-]_f = [H_3O^+]_f$$

ومنه يصبح :

$$\delta = \lambda(H_3O^+) [H_3O^+] + \lambda(CH_3COO^-) [H_3O^+]_f$$

$$\delta = (\lambda(H_3O^+) + \lambda(CH_3COO^-)) [H_3O^+]_f$$

$$[H_3O^+]_f = \frac{\delta}{\lambda(H_3O^+) + \lambda(CH_3COO^-)}$$

$$[H_3O^+]_f = \frac{5.10^{-2}}{35.9.10^{-3} + 4.1.10^{-3}} = 1.25 \text{ mol/m}^3 = 1.25.10^{-3} \text{ mol/L}$$

ج- إثبات $\tau_f = \frac{[H_3O^+]_f}{C}$ لدينا :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}}$$

- اعتمادا على جدول التقدم :

$$[H_3O^+]_f = \frac{n_f(H_3O^+)}{V} \rightarrow [H_3O^+]_f = \frac{x_f}{V} \rightarrow x_f = [H_3O^+]_f V$$

- باعتبار التفاعل التام يكون حيث وجدنا سابقا :

$$CV - x_{\max} = 0 \rightarrow x_{\max} = CV$$

- بالتعويض في عبارة τ_f :

$$\tau_f = \frac{[H_3O^+]_f \cdot V}{CV}$$

$$\tau_f = \frac{[H_3O^+]_f}{C}$$

قيمة τ_{f2} :

$$\tau_{f2} = \frac{1.25.10^{-3}}{10^{-1}} = 1.25.10^{-2} \quad (1.25\%)$$

د- ثابت التوازن الكيميائي K_2 في هذا التفاعل :
لدينا :

$$K_2 = \frac{[H_3O^+]_{f2} [CH_3COO^-]_{f2}}{[CH_3COOH]_{f2}}$$

اعتمادا على ما سبق :

- $[H_3O^+]_{f2} = 1.25 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$
- $[CH_3COO^-]_f = [H_3O^+]_f = 1.25 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$
- $[CH_3COOH]_{f2} = C - [H_3O^+]_{f2} = 0.1 - 1.25 \cdot 10^{-3} = 9.88 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

بالتعويض في عبارة K_2 نجد :

$$K_2 = \frac{1.25 \cdot 10^{-3} \cdot 1.25 \cdot 10^{-3}}{9.88 \cdot 10^{-2}} \approx 1.6 \cdot 10^{-5}$$

3- تأثير التراكيز الابتدائية في ثابت التوازن K و نسبة التقدم النهائية τ_f :
وجدنا سابقا :

$$\begin{aligned} C_1 &= 2.7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \rightarrow K_1 = 1.6 \cdot 10^{-5} \\ C_2 &= 1.0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L} \rightarrow K_2 = 1.6 \cdot 10^{-5} \\ C_2 &> C_1 \rightarrow K_1 = K_2 \end{aligned}$$

هذا يعني أن ثابت التوازن الكيميائي لا يتعلق بالتراكيز الابتدائية عندما لا تتغير درجة الحرارة .
وجدنا سابقا أيضا :

$$\begin{aligned} C_1 &= 2.7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \rightarrow \tau_{f1} = 7.4 \% \\ C_2 &= 1.0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L} \rightarrow \tau_{f2} = 1.25 \% \\ C_2 &> C_1 \rightarrow \tau_{f2} < \tau_{f1} \end{aligned}$$

هذا يعني أن نسبة التقدم النهائي تتناقص كلما ازدادت التراكيز الابتدائية .

التمرين (6) :

لدينا محلول للنشادر NH_3 حجمه V و تركيزه C مقدرا بالوحدة (mol.L^{-1}) .

- 1- اكتب معادلة التفاعل الكيميائي النمذج للتحول الكيميائي الحاصل بين النشادر و الماء .
- 2- أنشئ جدولا لتقدم التفاعل الكيميائي السابق .
- 3- اعتمادا على جدول التقدم أثبت أن :

$$[NH_4^+]_f = [HO^-]_f \cdot$$

$$[NH_3]_f = C - [HO^-]_f \cdot$$

$$\tau_f = \frac{[HO^-]}{C} \cdot$$

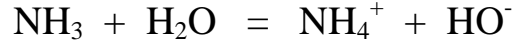
$$[HO^-]_f = \frac{\sigma_f}{\lambda(NH_4^+) + \lambda(HO^-)} \cdot \quad (\text{يهمل التشرّد الذاتي للماء})$$

- 4- في الدرجة 25°C لدينا محلول مائي للنشادر NH_3 تركيزه المولي $C = 10^{-2} \text{ mol/L}$ و ذو $\text{pH} = 10.6$.

- أ- أحسب تراكيز الأفراد الكيميائية المتواجدة في المحلول عند حدوث التوازن .
 ب- أحسب نسبة التقدم النهائي τ_f . ماذا تستنتج علما أن النشادر عبارة عن أساس .

الأجوبة :

1- معادلة التفاعل الكيميائي :



2- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4^+ + \text{HO}^-$			
ابتدائية	$x = 0$	$n_{0b} = CV$	زيادة	0	0
انتقالية	x	$CV - x$	زيادة	x	x
نهائية	x_f	$CV - x_f$	زيادة	x_f	x_f

$$3- \bullet \text{ إثبات } \underline{[\text{NH}_4^+]_f = [\text{HO}^-]_f}$$

اعتمادا على جدول التقدم :

$$\begin{aligned} \bullet [\text{HO}^-]_f &= \frac{n_f(\text{HO}^-)}{V} = \frac{x_f}{V} \rightarrow x_f = [\text{HO}^-]_f \cdot V \\ \bullet [\text{NH}_4^+]_f &= \frac{x_f}{V} = \frac{[\text{HO}^-]_f \cdot V}{V} \rightarrow [\text{NH}_4^+]_f = [\text{HO}^-]_f \end{aligned}$$

$$\bullet \text{ إثبات } \underline{[\text{NH}_3]_f = C - [\text{HO}^-]_f}$$

اعتمادا على جدول التقدم :

$$\begin{aligned} \bullet [\text{HO}^-]_f &= \frac{n_f(\text{HO}^-)}{V} = \frac{x_f}{V} \rightarrow x_f = [\text{HO}^-]_f \cdot V \\ \bullet [\text{NH}_3]_f &= \frac{CV - x_f}{V} = \frac{CV - [\text{HO}^-]_f \cdot V}{V} = \frac{V(C - [\text{HO}^-]_f)}{V} \rightarrow [\text{NH}_3]_f = C - [\text{HO}^-]_f \end{aligned}$$

$$\bullet \text{ إثبات } \underline{\tau_f = \frac{[\text{HO}^-]_f}{C}}$$

لدينا :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}}$$

اعتمادا على جدول التقدم :

$$[\text{HO}^-]_f = \frac{n_f(\text{HO}^-)}{V} = \frac{x_f}{V} \rightarrow x_f = [\text{HO}^-]_f \cdot V$$

بفرض أن التفاعل تام يكون :

$$CV - x_{\max} = 0 \rightarrow x_{\max} = CV$$

بالتعويض في عبارة τ_f :

$$\tau_f = \frac{[\text{HO}^-]_f V}{C V} \rightarrow \tau_f = \frac{[\text{HO}^-]_f}{C}$$

• إثبات : $[\text{HO}^-]_f = \frac{\sigma_f}{\lambda(\text{NH}_4^+) + \lambda(\text{HO}^-)}$ (بإهمال التشرّد الذاتي للماء) :

محلول النشادر يحتوي على الشوارد NH_4^+ ، HO^- بالإضافة إلى الشوارد H_3O^+ التي إهملت بسبب إهمال التفكك الشاردي للماء ، لذا يكون :

$$\sigma_f = \lambda(\text{NH}_4^+) [\text{NH}_4^+]_f + \lambda(\text{HO}^-) [\text{HO}^-]_f$$

اعتمادا على جدول التقدم :

$$\bullet [\text{HO}^-]_f = \frac{n_f(\text{HO}^-)}{V} = \frac{x_f}{V} \rightarrow x_f = [\text{HO}^-]_f \cdot V$$

$$\bullet [\text{NH}_4^+]_f = \frac{x_f}{V} = \frac{[\text{HO}^-]_f \cdot V}{V} \rightarrow [\text{NH}_4^+]_f = [\text{HO}^-]_f$$

و منه يصبح :

$$\sigma_f = \lambda(\text{NH}_4^+) [\text{HO}^-]_f + \lambda(\text{HO}^-) [\text{HO}^-]_f$$

$$\sigma_f = (\lambda(\text{NH}_4^+) + \lambda(\text{HO}^-)) [\text{HO}^-]_f \rightarrow [\text{HO}^-]_f = \frac{\sigma_f}{\lambda(\text{NH}_4^+) + \lambda(\text{HO}^-)}$$

4-أ- تراكيز الأفراد الكيميائية المتواجدة في المحلول عند حدوث التوازن :
الأفراد : H_2O ، HO^- ، H_3O^+ ، NH_4^+ ، NH_3 (غير منحلة) .
التراكيز :

$$\bullet \text{pH} = 10.6 \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-10.6} = 2.5 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L}$$

$$\bullet [\text{HO}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{2.5 \cdot 10^{-11}} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

اعتمادا على جدول التقدم و مما سبق :

$$\bullet [\text{NH}_4^+]_f = [\text{HO}^-]_f = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\bullet [\text{NH}_3]_f = C - [\text{HO}^-]_f = 10^{-2} - 4 \cdot 10^{-4} = 9.6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

ب- نسبة التقدم النهائي :
مما سبق وجدنا :

$$\tau_f = \frac{[\text{HO}^-]}{C}$$

إذن :

$$\tau_f = \frac{4 \cdot 10^{-4}}{10^{-2}} = 4 \cdot 10^{-2} \quad (\tau_f = 4\%)$$

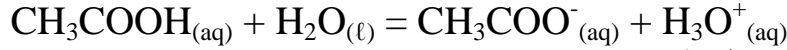
الاستنتاج :

نلاحظ : $\tau_f < 1$ ، نستنتج أن انحلال النشادر في الماء هو تحول غير تام ، كما أن النشادر هو أساس ضعيف .

تمارين مقترحة

التمرين (7): (بكالوريا 2008 – علوم تجريبية) (الحل المفصل : تمرين مقترح 06 على الموقع)

- نمذج التحول الكيميائي المحدود لحمض الإيثانويك (حمض الخل) مع الماء بتفاعل كيميائي معادلته :



- 1- أعط تعريفا للحمض وفق نظرية برونشتد .
 - 2- أكتب الثنائيتين (أساس/ حمض) الداخلتين في التفاعل الحاصل .
 - 3- أكتب عبارة ثابت التوازن K الموافق للتفاعل الكيميائي السابق .
- II- نحضر محلولاً مائياً لحمض الإيثانويك حجمه $V = 100 \text{ mL}$ ، و تركيزه المولي $C = 2.7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ ، و قيمة الـ pH له في الدرجة 25°C تساوي 3.7 .
- 1- استنتج التركيز المولي النهائي لشوارد الهيدرونيوم في محلول حمض الإيثانويك .
 - 2- انشئ جدولاً لتقدم التفاعل ، ثم أحسب كلا من التقدم النهائي X_f و التقدم الأعظمي X_{max} .
 - 3- أحسب قيمة النسبة النهائية (τ_f) لتقدم التفاعل . ماذا تستنتج ؟
 - 4- أحسب :
 - أ- التركيز المولي النهائي لكل من (CH_3COOH) و $(\text{CH}_3\text{COO}^{-})$.
 - ب- قيمة pK_a للثنائية $(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^{-})$ ، و استنتج النوع الكيميائي المتغلب في المحلول الحمضي .

أجوبة مختصرة :

I-1 (الحمض هو كل فرد كيميائي جزيئياً كان أم شاردياً قادر إلى إعطاء بروتون هيدروجين H^+ أو أكثر خلال تفاعل كيميائي .

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^{-}]_f [\text{H}_3\text{O}^{+}]_f}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f} \quad (2) \quad (\text{H}_3\text{O}^{+}/\text{H}_2\text{O}) , \quad (3) \quad (\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^{-})$$

$$[\text{H}_3\text{O}^{+}]_f = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \quad (1\text{-II})$$

- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COO}^{-} + \text{H}_3\text{O}^{+}$
ابتدائية	$x = 0$	$2.7 \cdot 10^{-4}$ بزيادة 0 0
انتقالية	x	$2.7 \cdot 10^{-4} - x$ بزيادة x x
نهائية	X_f	$2.7 \cdot 10^{-4} - X_f$ بزيادة X_f X_f

$$\tau_f = \frac{X_f}{X_{\text{max}}} = 0.074 \quad (74\%) \quad , \quad X_f = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

3) $\tau_f < 1$ ، نستنتج أن انحلال CH_3COOH في الماء غير تام و أن الحمض CH_3COOH ضعيف .

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_f = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \quad , \quad [\text{CH}_3\text{COO}^{-}]_f = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \quad (4\text{-أ})$$

$$pK_a = 4.8 \quad , \quad K_a = 1.6 \cdot 10^{-5} \quad (ب)$$

→ $pH < pK_a$ ، $pH = 3.7$ ، إذن النوع الكيميائي المتغلب هو الحمض CH_3COOH .

التمرين (8) : (بكالوريا 2008 - رياضيات) (الحل المفصل : تمرين مقترح 07 على الموقع)

نعتبر محلولاً مائياً لحمض الإيثانويك حجمه $V = 100 \text{ mL}$ و تركيزه المولي $C = 1.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$. نقيس الناقلية G لهذا المحلول في الدرجة 25°C بجهاز قياس الناقلية ، ثابت خلتيته $k = 1.2 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ فكانت النتيجة $G = 1.92 \cdot 10^{-4} \text{ S}$.

- 1- أحسب كتلة الحمض النقي المنحلة في الحجم V من المحلول .
- 2- أكتب معادلة التفاعل المنمذج لانحلال حمض الإيثانويك في الماء .
- 3- أنشئ جدولاً لتقدم التفاعل . عرف التقدم الأعظمي x_{\max} و عبر عنه بدلالة التركيز C للمحلول و حجمه V .
- 4- أ) أعط عبارة الناقلية النوعية σ للمحلول :
- بدلالة الناقلية G للمحلول و الثابت k للخلية .
- بدلالة التركيز المولي لشوارد الهيدرونيوم $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ، و الناقلية المولية الشاردية $\lambda(\text{H}_3\text{O}^+)$ و الناقلية المولية الشاردية $\lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ (نهمل التشرّد الذاتي للماء) .
- ب) استنتج عبارة $[\text{H}_3\text{O}^+]_f$ في الحالة النهائية (حالة التوازن) بدلالة G ، k ، $\lambda(\text{H}_3\text{O}^+)$ ، $\lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-)$.
أحسب قيمته .
- ج) استنتج قيمة pH المحلول .

- 5) أوجد عبارة كسر التفاعل Q_{rf} في الحالة النهائية (حالة التوازن) بدلالة $[\text{H}_3\text{O}^+]_f$ و التركيز C للمحلول . ماذا يمثل Q_{rf} في هذه الحالة ؟
- 6) أحسب pKa للثنائية $(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-)$.

يعطى :
 $M(\text{O}) = 16 \text{ g/mol}$ ، $M(\text{H}) = 1 \text{ g/mol}$ ، $M(\text{C}) = 12 \text{ g/mol}$
 $\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) = 35 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$ ، $\lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4.1 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$ ، $K_e = 10^{-14}$

أجوبة مختصرة :

- 1) $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ ، $m = CVM = 0.06 \text{ g}$
- 3) جدول التقدم :

الحالة	التقدم	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
ابتدائية	$x = 0$	$n_0 = CV$ زيادة 0 0
انتقالية	x	$CV - x$ زيادة x x
نهائية	x_f	$CV - x_f$ زيادة x_f x_f

- التقدم الأعظمي x_{\max} هو قيمة التقدم x عندما تتفاعل كل كمية الحمض و عليه ، $x_{\max} = n_0 = CV$.

$$4- \text{ أ) } \sigma = \frac{G}{K} \text{ ، } \sigma = (\lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-) + \lambda(\text{H}_3\text{O}^+))[\text{H}_3\text{O}^+] \text{ .}$$

$$\text{ب) } \text{pH} = 3.4 \text{ ، } [\text{H}_3\text{O}^+]_f = \frac{G}{K (\lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-) + \lambda(\text{H}_3\text{O}^+))} = 0.4 \text{ mol/m}^3 = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

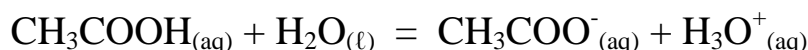
$$5) \text{ ، } Q_{\text{rf}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_f^2}{C - [\text{H}_3\text{O}^+]_f}$$

يمثل Q_{rf} في هذه الحالة ثابت الحموضة K_a للثنائية $(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-)$.

$$6) \text{ Ka} = 1.66 \cdot 10^{-5} \rightarrow \text{pKa} \approx 4.8$$

التمرين (9) : (بكالوريا 2011 - علوم تجريبية) (الحل المفصل : تمرين مقترح 12 على الموقع)

انحلال حمض الإيثانويك CH_3COOH في الماء هو تحول كيميائي يتمذج بالتفاعل ذي المعادلة التالية :



نقيس في الدرجة 25°C الناقلية النوعية للمحلول الذي تركيزه المولي الابتدائي $C_0 = 1.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ فنجدها $\sigma = 1.6 \cdot 10^{-2} \text{ S.m}^{-1}$.

- 1- حدد الثنائيات (أساس/حمض) المشاركة في هذا التحول .
- 2- أكتب عبارة ثابت التوازن الكيميائي K بدلالة C_0 و $[\text{H}_3\text{O}^{+}_{(\text{aq})}]_{\text{eq}}$.
- 3- يعطى الشكل العام لعبارة الناقلية النوعية في كل لحظة بدلالة التركيز المولي و الناقلات النوعية المولية الشاردية لمختلف الأفراد الكيميائية المتواجدة في المحلول بالصيغة $\sigma = \sum_{i=1}^{i=n} \lambda_i [x_i]$.
- اكتب العبارة الحرفية للناقلية النوعية σ للمحلول السابق ، (يهمل التفكك الذاتي للماء) .
- 4- أنشئ جدولاً لتقدم التفاعل الحادث .
- 5- أ- احسب التراكيز المولية لمختلف الأفراد الكيميائية المتواجدة في المحلول عند توازن الجملة الكيميائية .
ب- احسب ثابت التوازن الكيميائي K .
ج- عين النسبة النهائية للتقدم τ_f . ماذا تستنتج ؟

المعطيات :

$$\lambda(\text{H}_3\text{O}^{+}) = 35.9 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1} ; \quad \lambda(\text{CH}_3\text{COO}^{-}) = 4.10 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

أجوبة مختصرة :

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^{+}]_{\text{eq}}^2}{C_0 - [\text{H}_3\text{O}^{+}]_{\text{eq}}} , \quad (\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^{-}) ; \quad (\text{H}_3\text{O}^{+}/\text{H}_2\text{O}) \quad (1)$$

$$\sigma_f = \lambda(\text{CH}_3\text{COO}^{-}) [\text{CH}_3\text{COO}^{-}]_f + \lambda(\text{H}_3\text{O}^{+}) [\text{H}_3\text{O}^{+}]_f \quad (3)$$

(4) جدول التقدم :

الحالة	التقدم	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COO}^{-} + \text{H}_3\text{O}^{+}$
ابتدائية	$x = 0$	$n_0 = CV$ بزيادة 0 0
انتقالية	x	$CV - x$ بزيادة x x
نهائية	x_f	$CV - x_f$ بزيادة x_f x_f

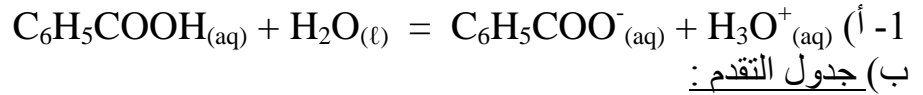
$$, [\text{CH}_3\text{COO}^{-}]_f = 4.10^{-4} \text{ mol/L} , [\text{H}_3\text{O}^{+}]_f = 4.10^{-4} \text{ mol/L} \quad (5)$$

$$. K = 1.66 \cdot 10^{-5} \quad (\text{ب} , [\text{CH}_3\text{COOH}]_f = 9.6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L})$$

(ج) $\tau_f = \frac{[\text{H}_3\text{O}^{+}]_f}{C} = 0.04 \quad (4\%)$ ، $\tau_f < 1$ نستنتج أن التفاعل المنمذج لانحلال الحمض CH_3COOH في الماء غير تام (محدود) و أن الحمض CH_3COOH ضعيف .

التمرين (10) : (بكالوريا 2012 - رياضيات) (الحل المفصل : تمرين مقترح 15 على الموقع)

- 1- نحضر محلولاً مائياً S_1 حجمه $V = 200 \text{ mL}$ لحمض البنزويك $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ بتركيز مولي $C_1 = 1.00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ، ثم نقيس pH هذا المحلول فنجد $\text{pH}_1 = 3.1$.
 أ- اكتب معادلة تفاعل حمض البنزويك مع الماء .
 ب- أنشئ جدولاً لتقدم التفاعل .
 ج- احسب نسبة التقدم النهائي τ_{1f} لهذا التفاعل . ماذا تستنتج ؟
 د- اكتب عبارة ثابت الحموضة K_{a1} للثنائية $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}_{(aq)}/\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^{-}_{(aq)}$.
 هـ- أثبت أن : K_{a1} يعطى بالعلاقة : $K_{a1} = C_1 \frac{\tau_{1f}^2}{1 - \tau_{1f}}$ ، ثم احسب قيمته .
- 2- نأخذ حجماً 20 mL من المحلول S_1 و نمدده 10 مرات بالماء فنحصل على محلول S_1' لحمض البنزويك بتركيز مولي $C_1' = 1.00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ، ثم نقيس pH هذا المحلول فنجد $\text{pH}_1' = 3.6$.
 أ- أثبت أن : $C_1' = 1.00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.
 ب- احسب القيمة الجديدة لنسبة التقدم النهائي τ_{2f} لتفاعل حمض البنزويك مع الماء .
 ج- ما هو تأثير تخفيف المحاليل على نسبة التقدم النهائي ؟

أجوبة مختصرة :

الحالة	التقدم	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^{-} + \text{H}_3\text{O}^{+}$			
ابتدائية	$x = 0$	$n_0 = C_1 V$	زيادة	0	0
انتقالية	x	$C_1 V - x$	زيادة	x	x
نهائية	x_f	$C_1 V - x_f$	زيادة	x_f	x_f

- جـ) (8%) $\tau_f = 0.08$ ، $\tau_f < 1$ نستنتج أن التفاعل الحادث بين حمض البنزويك و الماء غير تام (محدود) كما أن حمض البنزويك ضعيف .
 د) $K_{a1} = 6.96 \cdot 10^{-5}$ (هـ) ، $K_{a1} = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^{-}]_f [\text{H}_3\text{O}^{+}]_f}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]_f}$
 2- ب) (25%) $\tau_{2f} = 0.25$
 جـ) $C_1' < C_1 \rightarrow \tau_{2f} > \tau_{1f}$ ، نستنتج أن نسبة التقدم النهائي تزداد كلما خفف المحلول .

التمرين (11) : (الحل المفصل : تمرين مقترح 03 على الموقع)

- نريد دراسة التفاعل بين 0.1 mol من شوارد الإيثانوات $\text{CH}_3\text{COO}^{-}$ مع 0.1 mol من حمض الميثانويك HCOOH الذي يتم وفق المعادلة :
- $$\text{CH}_3\text{COO}^{-}_{(aq)} + \text{HCOOH}_{(aq)} = \text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)} + \text{HCOO}^{-}_{(aq)}$$
- 1- مثل جدول التقدم لهذا التفاعل .
 2- أوجد قيمة كسر التفاعل الابتدائي Q_{ri} .
 3- أوجد عبارة كسر التفاعل في نهاية التفاعل بدلالة نسبة التقدم النهائي τ_f .

4- علما أن ثابت التوازن الموافق لهذه المعادلة هو $K = 13$. استنتج :

- النسبة النهائية لتقدم التفاعل .
- التقدم النهائي .
- التركيب المولي للمزيج عند نهاية التفاعل .

أجوبة مختصرة :

(1) جدول التقدم :

الحالة	التقدم	$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{HCOOH} = \text{CH}_3\text{COOH} + \text{HCOO}^-$			
ابتدائية	$x = 0$	0.1	0.1	0	0
انتقالية	x	$0.1 - x$	$0.1 - x$	x	x
نهائية	x_f	$0.1 - x_f$	$0.1 - x_f$	x_f	x_f

$$x_f = \tau_f x_{\max} = 0.078 \text{ mol} , \tau_f = 0.78 \quad (4) , K = \frac{\tau_f^2}{(1 - \tau_f)^2} \quad (3) , Q_{ri} = 0 \quad (2)$$

$$n_f(\text{CH}_3\text{COO}^-) = n_f(\text{HCOOH}) = 0.022 \text{ mol} , n_f(\text{CH}_3\text{COOH}) = n_f(\text{HCOO}^-) = 0.078 \text{ mol}$$

عروض نظرية و تمارين

من التطورات الرتبة ٥

تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن



الشعب : علوم تجريبية
رياضيات ، تقني رياضي

www.sites.google.com/site/faresfergani

السنة الدراسية : 2014/2015

المحتوى المفاهيمي : 02

التحولات الحرفقة بتفاعلات حمض-أساس

قوة الأحماض و الأسس

● ثابت الحموضة K_a للثنائية (أساس / حمض) :

- تتميز الثنائية (HA / A^-) بثابت يسمى ثابت الحموضة ، يرمز له بـ K_a و هو يعطى بالعلاقة التالية :

$$K_a = \frac{[A^-]_f [H_3O^+]_f}{[HA]_f}$$

- يعرف الـ pK_a بالعلاقة :

$$pK_a = - \log K_a$$

و هذه العلاقة تكافئ :

$$K_a = 10^{-pK_a}$$

- توأبت الحموضة K_a و pK_a تمكن من مقارنة قوة الأحماض الضعيفة فيما بينها و كذلك قوة الأسس الضعيفة فيما بينها كما يلي :

- يكون الحمض أقوى كلما كان : K_a أكبر ، pK_a أقل ، كما أن الحمض الضعيف يكون أقوى كلما كان τ_f أكبر ، أما إذا كان للحمضين الضعيفين نفس التركيز الابتدائي يكون الحمض أقوى كلما كان $[H_3O^+]_f$ أكبر ، pH أقل .
- يكون الأساس أقوى كلما كان : K_a أقل ، pK_a أكبر ، كما أن الأساس الضعيف يكون أقوى كلما كان τ_f أكبر ، أما إذا كان للأساسين الضعيفين نفس التركيز الابتدائي يكون الأساس أقوى كلما كان $[HO^-]_f$ أكبر ، pH أكبر .

التمرين (1) :

قارن بين الحمضين الضعيفين من حيث القوة في الحالات التالية .

1- ثابت الحموضة K_a للحمضين الضعيفين : الإيبوبروفين $C_{12}H_{17}COOH$ ، و حمض الإيثانويك CH_3COOH معرف كما يلي :

- $K_a(C_{12}H_{17}COOH/C_{12}H_{17}COO^-) = 5.93 \cdot 10^{-5}$
- $K_a(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 1.58 \cdot 10^{-5}$
- 2- قيمة الـ pK_a الموافقتين للحمضين : البنزويك C_6H_5COOH ، الميثانويك $HCOOH$ معرفة كما يلي :
- $pK_a(C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-) = 4.7$
- $pK_a(HCOOH/HCOO^-) = 3.8$
- 3- الحمضين الضعيفين : حمض البنزويك C_6H_5COOH ، حمض الساليسيليك الذي نرمز لها اختصاراً بـ $RCOOH$ لهما نفس التركيز الابتدائي C و نسبة التقدم النهائي للتفاعل النموذج لانهما في الماء معرفة كما يلي :

- $C_6H_5COOH \rightarrow \tau_{f1} = 0.0225$ (2.25%)
- $RCOOH \rightarrow \tau_{f2} = 0.063$ (6.3%)
- 4- الحمضين الضعيفين : حمض الإيثانويك CH_3COOH ، حمض الميثانويك $HCOOH$ لهما نفس التركيز الابتدائي C و تركيز محلولهما بالشوراد H_3O^+ معرف كما يلي :
- $CH_3COOH \rightarrow [H_3O^+]_f = 1.26 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$
- $HCOOH \rightarrow [H_3O^+]_f = 1.26 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$
- 5- الحمضين الضعيفين : البنزويك C_6H_5COOH ، الإيثانويك CH_3COOH لهما نفس التركيز الابتدائي C_0 و قيمة الـ pH لمحلولهما معرفة كما يلي :
- $C_6H_5COOH \rightarrow pH = 3.6$
- $CH_3COOH \rightarrow pH = 3.4$

الأجوبة :

المقارنة بين الأحماض الضعيفة من حيث القوة :

1- الإيبوبروفين $C_{12}H_{17}COOH$ و الإيثانويك CH_3COOH :

يكون الحمض الضعيف أقوى كلما كان ثابت الحموضة K_a أكبر ، و حيث أن :

$$K_a(C_{12}H_{17}COOH/C_{12}H_{17}COO^-) > K_a(CH_3COOH/CH_3COO^-)$$

فإن حمض الإيبوبروفين $C_{12}H_{17}COOH$ أقوى من حمض الإيثانويك CH_3COOH .

2- البنزويك C_6H_5COOH و الميثانويك $HCOOH$:

يكون الحمض الضعيف أقوى كلما كان pK_a أقل ، و حيث أن :

$$pK_a(HCOOH/HCOO^-) < pK_a(C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-)$$

فإن حمض الميثانويك $HCOOH$ أقوى من حمض البنزويك C_6H_5COOH .

3- البنزويك C_6H_5COOH و الساسيليك $RCOOH$:

عندما يكون لحمضين ضعيفين نفس التركيز الابتدائي ، يكون الحمض الضعيف أقوى كلما كانت τ_f أكبر ، و حيث أن :

$$\tau_f(RCOOH) > \tau_f(C_6H_5COOH)$$

فإن حمض الساليسيليك أقوى من حمض البنزويك C_6H_5COOH .

4- الإيثانويك CH_3COOH و الميثانويك $HCOOH$:

عندما يكون لحمضين ضعيفين نفس التركيز الابتدائي ، يكون الحمض الضعيف أقوى كلما كان تركيزه بالشوارد H_3O^+ أكبر ، و حيث أن تركيز H_3O^+ عند انحلال حمض الميثانويك يكون أكبر من تركيز H_3O^+ عند انحلال حمض الإيثانويك فإن ، حمض الميثانويك $HCOOH$ أقوى من حمض الإيثانويك CH_3COOH .

5- البنزويك C_6H_5COOH و الإيثانويك CH_3COOH :

عندما يكون لحمضين ضعيفين نفس التركيز الابتدائي ، يكون الحمض أقوى كلما كان pH المحلول أقل ، و حيث أن pH محلول حمض الإيثانويك أقل من pH محلول حمض البنزويك ، فإن حمض الإيثانويك CH_3COOH أقوى من حمض البنزويك C_6H_5COOH .

التمرين (2) :

قارن بين الأساسين الضعيفين من حيث القوة في الحالات التالية .

1- ثابت الحموضة K_a الموافق للأساسين الضعيفين : ميثيل أمين CH_3NH_2 و إيثيل أمين $C_2H_5NH_2$ معرف كما يلي :

- $K_a(CH_3NH_3^+/CH_3NH_2) = 2.5 \cdot 10^{-11}$
- $K_a(C_2H_5NH_3^+/C_2H_5NH_2) = 1.6 \cdot 10^{-11}$

2- قيمة الـ pK_a الموافقة للأساسين الضعيفين : النشادر NH_3 و إيثيل أمين $C_2H_5NH_2$ معرفة كما يلي :

- $pK_a(NH_4^+/NH_3) = 9.3$
- $pK_a(C_2H_5NH_3^+/C_2H_5NH_2) = 10.8$

3- الأساسين الضعيفين : النشادر NH_3 و ميثيل أمين CH_3NH_2 لهما نفس التركيز الابتدائي C و نسبة التقدم النهائي للتفاعل المنذج لانحلالهما في الماء معرفة كما يلي :

- $NH_3 \rightarrow \tau_{f1} = 0.04$
- $CH_3NH_2 \rightarrow \tau_{f2} = 0.06$

4- رتب الأسس : إيثيل أمين $C_2H_5NH_2$ ، النشادر NH_3 ، ميثيل أمين CH_3NH_2 حسب تزايد القوة .

الأجوبة :

المقارنة بين الأسس الضعيفة :

1- الميثيل أمين CH_3NH_2 و الإيثيل أمين $C_2H_5NH_2$:

يكون الأساس الضعيف أقوى كلما كان K_a أقل ، و حيث أن :

$$K_a(C_2H_5NH_3^+/C_2H_5NH_2) < K_a(CH_3NH_3^+/CH_3NH_2)$$

فإن الإيثيل أمين $C_2H_5NH_2$ أقوى من الميثيل أمين CH_3NH_2 .

2- النشادر NH_3 و الإيثيل أمين $C_2H_5NH_2$:

يكون الأساس الضعيف أقوى كلما كان pK_a أكبر ، و حيث أن :

$$pK_a(C_2H_5NH_2/C_2H_5NH_3^+) > pK_a(NH_4^+/NH_3)$$

فإن الإيثيل أمين $C_2H_5NH_2$ أقوى من النشادر NH_3 .

3- النشادر NH_3 و الميثيل أمين CH_3NH_2 :

إذا كان للأساسين الضعيفين نفس التركيز الابتدائي ، يكون الأساس الضعيف أقوى كلما كان τ_f أكبر ، و حيث أن :

$$\tau_f(\text{CH}_3\text{NH}_2) > \tau_f(\text{NH}_3)$$

فإن الميثيل أمين CH_3NH_2 أقوى من النشادر NH_3 .

4- ترتيب الأسس حسب تزايد قوتها :

وجدنا سابقا أن الإيثيل أمين $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ أقوى من الميثيل أمين CH_3NH_2 ، و الميثيل أمين CH_3NH_2 أقوى من النشادر NH_3 ، إذن ترتيب هذه الأسس الضعيفة حسب تزايد قوتها يكون كما يلي :

**التمرين (3) :**

محلول لحمض الإيثانويك CH_3COOH حجمه V و تركيزه C مقدرا بالوحدة (mol/L) .

1- اكتب معادلة التفاعل الكيميائي المنمذج للتحويل الكيميائي الحاصل بين حمض الإيثانويك و الماء .

2- أنشئ جدولا لتقدم التفاعل الكيميائي السابق .

3- اعتمادا على جدول التقدم أثبت ما يلي علما أن K_a هو ثابت الحموضة للثنائية $(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-)$.

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

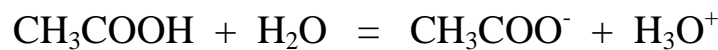
$$K_a = \frac{\tau_f^2 C}{1 - \tau_f}$$

$$K_a = \frac{\tau_f^2 \cdot x_{\max}}{V(1 - \tau_f)}$$

$$\tau_f = \frac{1}{1 + 10^{pK_a - \text{pH}}}$$

الأجوبة :

1- معادلة التفاعل الكيميائي :



2- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$			
ابتدائية	$x = 0$	$n_{0a} = CV$	زيادة	0	0
انتقالية	x	$CV - x$	زيادة	x	x
نهائية	x_f	$CV - x_f$	زيادة	x_f	x_f

• إثبات :
$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C - [H_3O^+]}$$
 للثنائية (CH_3COOH/CH_3COO^-) : لدينا :

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]_f [H_3O^+]_f}{[CH_3COOH]_f}$$

- اعتمادا على جدول التقدم :

$$[H_3O^+]_f = \frac{n_f(H_3O^+)}{V} \rightarrow [H_3O^+]_f = \frac{x_f}{V}$$

$$[CH_3COO^-]_f = \frac{n_f(CH_3COO^-)}{V} = \frac{x_f}{V} \rightarrow [CH_3COO^-]_f = [H_3O^+]_f .$$

$$[CH_3COOH]_f = \frac{n_f(CH_3COOH)}{V} = \frac{CV - x_f}{V} = C - \frac{x_f}{V} \rightarrow [CH_3COOH]_f = C - [H_3O^+]_f .$$

بالتعويض في عبارة K_a نجد :

$$K_a = \frac{[H_3O^+]_f [H_3O^+]_f}{C - [H_3O^+]_f} \rightarrow K_a = \frac{[H_3O^+]_f^2}{C - [H_3O^+]_f}$$

• إثبات :
$$K_a = \frac{\tau^2 C}{1 - \tau}$$
 للثنائية (CH_3COOH/CH_3COO^-) : لدينا :

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]_f [H_3O^+]_f}{[CH_3COOH]_f}$$

و لدينا :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}} \rightarrow x_f = \tau_f \cdot x_{\max}$$

و باعتبار التفاعل تام :

$$CV - x_{\max} = 0 \rightarrow x_{\max} = CV \rightarrow x_f = \tau_f \cdot CV$$

- اعتمادا على جدول التقدم :

$$[H_3O^+]_f = \frac{n_f(H_3O^+)}{V} = \frac{x_f}{V} = \frac{\tau_f CV}{V} \rightarrow [H_3O^+]_f = \tau_f C$$

$$[CH_3COO^-]_f = \frac{n_f(CH_3COO^-)}{V} = \frac{x_f}{V} = \frac{\tau_f CV}{V} \rightarrow [CH_3COO^-]_f = \tau_f C .$$

$$[CH_3COOH]_f = \frac{n_f(CH_3COOH)}{V} = \frac{CV - x_f}{V} = \frac{CV - \tau_f CV}{V} = \frac{CV(1 - \tau_f)}{V}$$

$$\rightarrow [\text{CH}_3\text{COOH}]_f = C(1 - \tau_f)$$

بالتعويض في عبارة Ka نجد :

$$K_a = \frac{\tau_f C \cdot \tau_f C}{C(1 - \tau_f)} = \frac{\tau_f^2 \cdot C^2}{C(1 - \tau_f)} \rightarrow K_a = \frac{\tau_f^2 C}{(1 - \tau_f)}$$

$$\therefore K_a = \frac{\tau_f^2 \cdot X_{\max}}{V(1 - \tau_f)} \quad \bullet \text{ إثبات}$$

- لدينا :

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f}$$

و لدينا :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}} \rightarrow x_f = \tau_f \cdot x_{\max}$$

- اعتمادا على جدول التقدم :

$$\bullet [\text{H}_3\text{O}^+]_f = \frac{n_f(\text{H}_3\text{O}^+)}{V} = \frac{x_f}{V} \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_f = \frac{\tau_f \cdot x_{\max}}{V}$$

$$\bullet [\text{CH}_3\text{COO}^-]_f = \frac{n_f(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{V} = \frac{x_f}{V} \rightarrow [\text{CH}_3\text{COO}^-]_f = \frac{\tau_f x_{\max}}{V}$$

$$\bullet [\text{CH}_3\text{COOH}]_f = \frac{n_f(\text{CH}_3\text{COOH})}{V} = \frac{CV - \tau_f \cdot x_{\max}}{V}$$

باعتبار التفاعل تام :

$$CV - x_{\max} = 0 \rightarrow CV = x_{\max}$$

و منه :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_f = \frac{n_f(\text{CH}_3\text{COOH})}{V} = \frac{x_{\max} - \tau_f \cdot x_{\max}}{V}$$

$$\rightarrow [\text{CH}_3\text{COOH}]_f = \frac{x_{\max}(1 - \tau_f)}{V}$$

بالتعويض في عبارة Ka :

$$K_a = \frac{\frac{\tau_f \cdot x_{\max}}{V} \cdot \frac{\tau_f \cdot x_{\max}}{V}}{\frac{x_{\max}(1 - \tau_f)}{V}} = \frac{\frac{\tau_f^2 \cdot x_{\max}^2}{V^2}}{\frac{x_{\max}(1 - \tau_f)}{V}} = \frac{\tau_f^2 \cdot x_{\max}^2}{V^2} \cdot \frac{V}{x_{\max}(1 - \tau_f)} \rightarrow K_a = \frac{\tau_f^2 \cdot x_{\max}}{V(1 - \tau_f)}$$

• إثبات $\tau_f = \frac{1}{1 + 10^{pK_a - pH}}$: لدينا :

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]_f [H_3O^+]_f}{[CH_3COOH]_f} = \frac{[CH_3COO^-]_f}{[CH_3COOH]_f} [H_3O^+]_f$$

و لدينا أيضا :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}} \rightarrow x_f = \tau_f \cdot x_{max}$$

و باعتبار التفاعل تام :

$$CV - x_{max} = 0 \rightarrow x_{max} = CV \rightarrow x_f = \tau_f \cdot CV$$

- اعتمادا على جدول التقدم :

$$\bullet [CH_3COO^-]_f = \frac{n_f(CH_3COO^-)}{V} = \frac{x_f}{V} = \frac{\tau_f CV}{V} \rightarrow [CH_3COO^-]_f = \tau_f C$$

$$\bullet [CH_3COOH]_f = \frac{n_f(CH_3COOH)}{V} = \frac{CV - x_f}{V} = \frac{CV - \tau_f CV}{V} = \frac{CV(1 - \tau_f)}{V}$$

$$\rightarrow [CH_3COOH]_f = C(1 - \tau_f)$$

و منه يصبح :

$$K_a = \frac{\tau_f C}{C(1 - \tau_f)} [H_3O^+]_f \rightarrow K_a = \frac{\tau_f}{(1 - \tau_f)} [H_3O^+]_f$$

$$\log K_a = \log\left(\frac{\tau_f}{1 - \tau_f}\right) + \log[H_3O^+]_f \rightarrow -\log K_a = -\log\left(\frac{\tau_f}{1 - \tau_f}\right) - \log[H_3O^+]_f$$

$$pK_a = -\log\left(\frac{\tau_f}{1 - \tau_f}\right) + pH \rightarrow pK_a = +\log\left(\frac{1 - \tau_f}{\tau_f}\right) + pH$$

$$pK_a - pH = \log\left(\frac{1 - \tau_f}{\tau_f}\right) \rightarrow 10^{pK_a - pH} = \frac{1 - \tau_f}{\tau_f} \rightarrow \frac{1}{\tau_f} - 1 = 10^{pK_a - pH}$$

$$\frac{1}{\tau_f} = 1 + 10^{pK_a - pH} \rightarrow \tau_f = \frac{1}{1 + 10^{pK_a - pH}}$$

التمرين (4) :

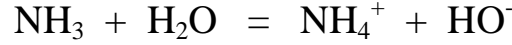
- محلول للنشادر NH_3 حجمه V و تركيزه C مقدرا بالوحدة $(mol.L^{-1})$.
- 1- اكتب معادلة التفاعل الكيميائي المنمذج للتحويل الكيميائي الحاصل بين النشادر و الماء .
 - 2- أنشئ جدولا لتقدم التفاعل الكيميائي السابق .
 - 3- اعتمادا على جدول التقدم أثبت أن :

$$K_a = \frac{(C - [HO^-]) K_e}{[HO^-]^2} .$$

$$K_a = \frac{(1 - \tau_f) K_e}{\tau^2 C} . \text{ حيث } K_a \text{ هو ثابت الحموضة } K_a \text{ للثنائية } (NH_4^+/NH_3) .$$

الأجوبة :

1- معادلة التفاعل الكيميائي :



2- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	$NH_3 + H_2O = NH_4^+ + HO^-$			
ابتدائية	$x = 0$	$n_{0b} = CV$	زيادة	0	0
انتقالية	x	$CV - x$	زيادة	x	x
نهائية	x_f	$CV - x_f$	زيادة	x_f	x_f

$$3- \bullet \text{ إثبات } [NH_4^+]_f = [HO^-]_f$$

اعتمادا على جدول التقدم :

$$\bullet [HO^-]_f = \frac{n_f(HO^-)}{V} = \frac{x_f}{V} \rightarrow x_f = [HO^-]_f \cdot V$$

$$\bullet [NH_4^+]_f = \frac{x_f}{V} = \frac{[HO^-]_f \cdot V}{V} \rightarrow [NH_4^+]_f = [HO^-]_f$$

$$\bullet \text{ إثبات } [NH_3]_f = C - [HO^-]_f$$

اعتمادا على جدول التقدم :

$$\bullet [HO^-]_f = \frac{n_f(HO^-)}{V} = \frac{x_f}{V} \rightarrow x_f = [HO^-]_f \cdot V$$

$$\bullet [NH_3]_f = \frac{CV - x_f}{V} = \frac{CV - [HO^-]_f \cdot V}{V} = \frac{V(C - [HO^-]_f)}{V} \rightarrow [NH_3]_f = C - [HO^-]_f$$

$$\bullet \text{ إثبات } \tau_f = \frac{[HO^-]}{C}$$

لدينا :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}}$$

اعتمادا على جدول التقدم :

$$[HO^-]_f = \frac{n_f(HO^-)}{V} = \frac{x_f}{V} \rightarrow x_f = [HO^-]_f \cdot V$$

بفرض أن التفاعل تام يكون :

$$CV - x_{\max} = 0 \rightarrow x_{\max} = CV$$

بالتعويض في عبارة τ_f :

$$\tau_f = \frac{[\text{HO}^-]_f V}{CV} \rightarrow \tau_f = \frac{[\text{HO}^-]_f}{C}$$

$$\bullet \text{ إثبات } [\text{HO}^-]_f = \frac{\sigma_f}{\lambda(\text{NH}_4^+) + \lambda(\text{HO}^-)} \text{ (باهمال التشرّد الذاتي للماء) :}$$

محلول النشادر يحتوي على الشوارد NH_4^+ ، HO^- بالإضافة إلى الشوارد H_3O^+ التي إهملت بسبب إهمال التفكك الشاردي للماء ، لذا يكون :

$$\sigma_f = \lambda(\text{NH}_4^+) [\text{NH}_4^+]_f + \lambda(\text{HO}^-) [\text{HO}^-]_f$$

اعتمادا على جدول التقدم :

$$\bullet [\text{HO}^-]_f = \frac{n_f(\text{HO}^-)}{V} = \frac{x_f}{V} \rightarrow x_f = [\text{HO}^-]_f \cdot V$$

$$\bullet [\text{NH}_4^+]_f = \frac{x_f}{V} = \frac{[\text{HO}^-]_f \cdot V}{V} \rightarrow [\text{NH}_4^+]_f = [\text{HO}^-]_f$$

و منه يصبح :

$$\sigma_f = \lambda(\text{NH}_4^+) [\text{HO}^-]_f + \lambda(\text{HO}^-) [\text{HO}^-]_f$$

$$\sigma_f = (\lambda(\text{NH}_4^+) + \lambda(\text{HO}^-)) [\text{HO}^-]_f \rightarrow [\text{HO}^-]_f = \frac{\sigma_f}{\lambda(\text{NH}_4^+) + \lambda(\text{HO}^-)}$$

$$\bullet \text{ إثبات } K_a = \frac{(C - [\text{HO}^-]) K_e}{[\text{HO}^-]^2}$$

لدينا :

$$\bullet K_a = \frac{[\text{NH}_3]_f [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{NH}_4^+]_f}$$

$$\bullet [\text{H}_3\text{O}^+]_f = \frac{K_e}{[\text{HO}^-]}$$

و اعتمادا على جدول التقدم :

$$\bullet [\text{HO}^-]_f = \frac{x_f}{V} \rightarrow [\text{HO}^-]_f = [\text{HO}^-]_f \cdot V$$

$$\bullet [\text{NH}_4^+]_f = \frac{x_f}{V} = \frac{[\text{HO}^-]_f \cdot V}{V} \rightarrow [\text{NH}_4^+]_f = [\text{HO}^-]_f$$

$$\bullet \quad [\text{NH}_3]_f = \frac{CV - x_f}{V} = \frac{CV - [\text{HO}^-]_f \cdot V}{V} = \frac{V(C - [\text{HO}^-]_f)}{V} \rightarrow [\text{NH}_3]_f = C - [\text{HO}^-]_f$$

بالتعويض في عبارة Ka :

$$K_a = \frac{(C - [\text{HO}^-]_f) \cdot \frac{K_e}{[\text{HO}^-]_f}}{[\text{HO}^-]_f} \rightarrow K_a = \frac{(C - [\text{HO}^-]_f) K_e}{[\text{HO}^-]_f^2}$$

$$\bullet \text{ : إثبات أن } \underline{K_a = \frac{(1 - \tau_f) K_e}{\tau_f^2 C}}$$

لدينا :

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3]_f [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{NH}_4^+]_f}$$

و لدينا :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}} \rightarrow x_f = \tau_f \cdot x_{\max}$$

و بفرض أن التفاعل تام :

$$CV - x_{\max} = 0 \rightarrow x_{\max} = CV \rightarrow x_f = \tau_f CV$$

- اعتمادا على جدول التقدم :

$$\bullet \quad [\text{NH}_3] = \frac{CV - x_f}{V} = \frac{CV - \tau_f CV}{V} = \frac{CV(1 - \tau_f)}{V} = C(1 - \tau_f)$$

$$\bullet \quad [\text{NH}_4^+] = \frac{x_f}{V} = \frac{\tau_f CV}{V} = \tau_f \cdot C$$

$$\bullet \quad [\text{HO}^-] = \frac{x_f}{V} = \frac{\tau_f CV}{V} = \tau_f \cdot C$$

$$\bullet \quad [\text{H}_3\text{O}^+]_f = \frac{K_e}{[\text{HO}^-]_f} = \frac{K_e}{\tau_f C}$$

بالتعويض في عبارة Ka نجد :

$$K_a = \frac{C(1 - \tau_f) \cdot \frac{K_e}{\tau_f C}}{\tau_f C} \rightarrow K_a = \frac{(1 - \tau_f) \cdot K_e}{\tau_f^2 \cdot C}$$

الصفة الحمضية و الأساسية في محلول مائي

• العلاقة بين الـ pH و الـ pKa :

$$K_a = \frac{[H_3O^+]_f [أساس]_f}{[حمض]_f} \rightarrow -\log K_a = -\log \left(\frac{[H_3O^+]_f [أساس]_f}{[حمض]_f} \right)$$

$$\log K_a = \log [H_3O^+]_f + \log \frac{[أساس]_f}{[حمض]_f}$$

$$-\log K_a = -\log [H_3O^+]_f - \log \frac{[أساس]_f}{[حمض]_f}$$

$$pK_a = pH - \log \frac{[أساس]_f}{[حمض]_f}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[أساس]_f}{[حمض]_f}$$

• مجالات تغلب الصفة الحمضية أو الأساسية لثنائية :

- يتغلب الحمض HA على الأساس المرافق A^- (صفة حمضية غالبية أو سائدة) عندما يكون :

$$[HA]_f > [A^-]_f$$

في هذه الحالة يمكن كتابة :

$$[A^-]_f < [HA]_f$$

$$\frac{[A^-]_f}{[HA]_f} < 1 \rightarrow \log \frac{[A^-]_f}{[HA]_f} < \log 1 \rightarrow \log \frac{[A^-]_f}{[HA]_f} < 0$$

نضيف للطرفين pKa :

$$pK_a + \frac{[A^-]_f}{[HA]_f} < pK_a$$

$$pH < pK_a$$

- يتغلب الأساس على حمضه المرافق (صفة أساسية غالبية أو سائدة) عندما يكون :

$$[A^-]_f > [HA]_f$$

و باتباع نفس الخطوات السابقة ، نجد :

$$\text{pH} > \text{pKa}$$

- لا يكون أحد من الأساس أو الحمض غالبا (لا توجد صفة غالبية أو سائدة) إذا تحقق :

$$[\text{HA}]_f = [\text{A}^-]_f$$

و باتباع نفس الخطوات السابقة ، نجد :

$$\text{pH} = \text{pKa}$$

● مخطط توزيع الصفة الغالبة :

- يعبر على الصفة الحمضية أو الأساسية الغالبة (السائدة) بنسبة مئوية معرفة كما يلي :

$$\begin{aligned} \% \text{ الحمض} &= \frac{[\text{الحمض}]_f}{[\text{الأساس}]_f + [\text{الحمض}]_f} \times 100 \\ \% \text{ الأساس} &= \frac{[\text{الأساس}]_f}{[\text{الأساس}]_f + [\text{الحمض}]_f} \times 100 \end{aligned}$$

ملاحظة :

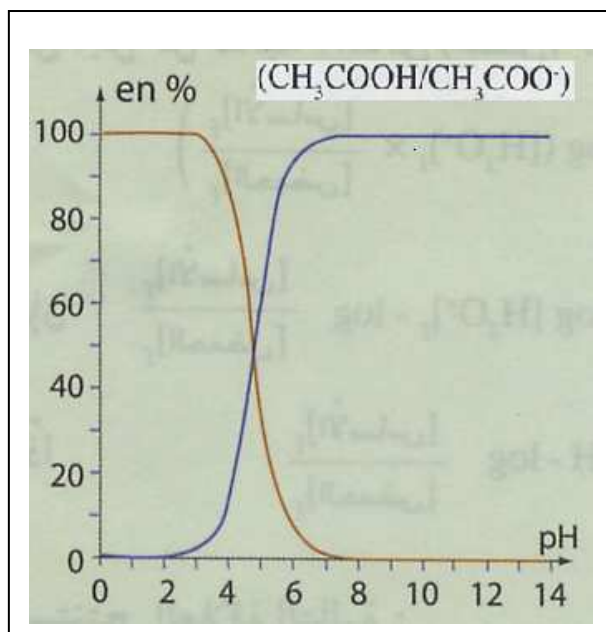
في محلول حمضي أو أساسي (ليس مزيج) تركيزه المولي C يكون :

$$[\text{أساس}]_f + [\text{حمض}]_f = C$$

- لمعرفة الصفة الغالبة لثنائية (أساس/ حمض) يستعمل عادة مخطط يدعى مخطط الصفة الغالبة فهو يبرز تطور النسبة المئوية للصفة الحمضية و النسبة المئوية للصفة الأساسية بدلالة الـ pH بحيث تقدر هذه النسب مئويةا .

مثال :

عند معايرة محلول حمض الايثانويك CH_3COOH بمحلول الصود NaOH ، يتفاعل حمض الايثانويك CH_3COOH متحولا إلى أساسه المرافق CH_3COO^- ، يؤدي هذا إلى تتناقص نسبة الصفة الحمضية $\text{CH}_3\text{COOH}\%$ في الوسط التفاعلي و تزايد نسبة الصفة الأساسية $\text{CH}_3\text{COO}^-\%$ في نفس الوسط التفاعلي كما مبين في الشكل التالي :



- عند تقاطع المنحنيين :

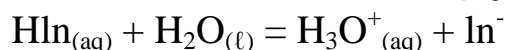
$$\begin{aligned} 50\% &= \text{\% الحمض} = \text{\% الأساس} \\ [أساس]_f &= [حمض]_f \\ pH &= pKa \end{aligned}$$

• تطبيق على الكاشف الملون :

- الكاشف الملون عبارة عن حمض ضعيف لونه عندما تكون الصفة الحمضية غالبية يختلف على لونه عندما تكون الصفة الأساسية غالبية .

- نرسم لكاشف الملون (الحمض) بـ HIn و لأساسه المرافق بـ In^- .

- ينحل الكاشف الملون HIn في الماء وفق المعادلة :



- نرسم لثابت الحموضة للثنائية (HIn/In^-) بالرمز Ki و يكون :

$$Ki = \frac{[H_3O^+]_f [In^-]_f}{[HIn]_f}$$

- يمكن كتابة :

$$pH = pKi + \log \frac{[In^-]_f}{[HIn]_f}$$

- نقبل بأن الكاشف الملون يأخذ لونه الحامضي أي لون HIn ، إذا كان :

$$[HIn]_f > 10 [In^-]_f$$

$$\frac{[\text{HIn}]_f}{[\text{In}^-]_f} > 10$$

$$\frac{[\text{In}^-]_f}{[\text{HIn}]_f} < \frac{1}{10}$$

$$\log \frac{[\text{In}^-]_f}{[\text{HIn}]_f} < \log \frac{1}{10}$$

$$\log \frac{[\text{In}^-]_f}{[\text{HIn}]_f} < -1$$

$$\text{pKi} + \log \frac{[\text{In}^-]_f}{[\text{HIn}]_f} < \text{pKi} - 1$$

$$\text{pH} < \text{pKi} - 1$$

و بالمثل الكاشف الملون يأخذ لونه الأساسي أي لون In^- ، إذا كان :

$$[\text{In}^-]_f > 10 [\text{HIn}]_f$$

$$\frac{[\text{In}^-]_f}{[\text{HIn}]_f} > 10$$

$$\log \frac{[\text{In}^-]_f}{[\text{HIn}]_f} > \log 10$$

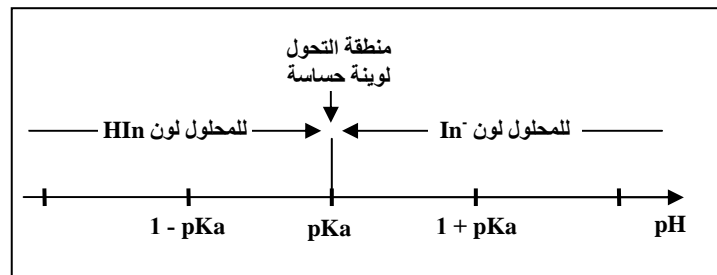
$$\log \frac{[\text{In}^-]_f}{[\text{HIn}]_f} > 1$$

$$\text{pKi} + \log \frac{[\text{In}^-]_f}{[\text{HIn}]_f} > \text{pKi} + 1$$

$$\text{pH} > \text{pKi} + 1$$

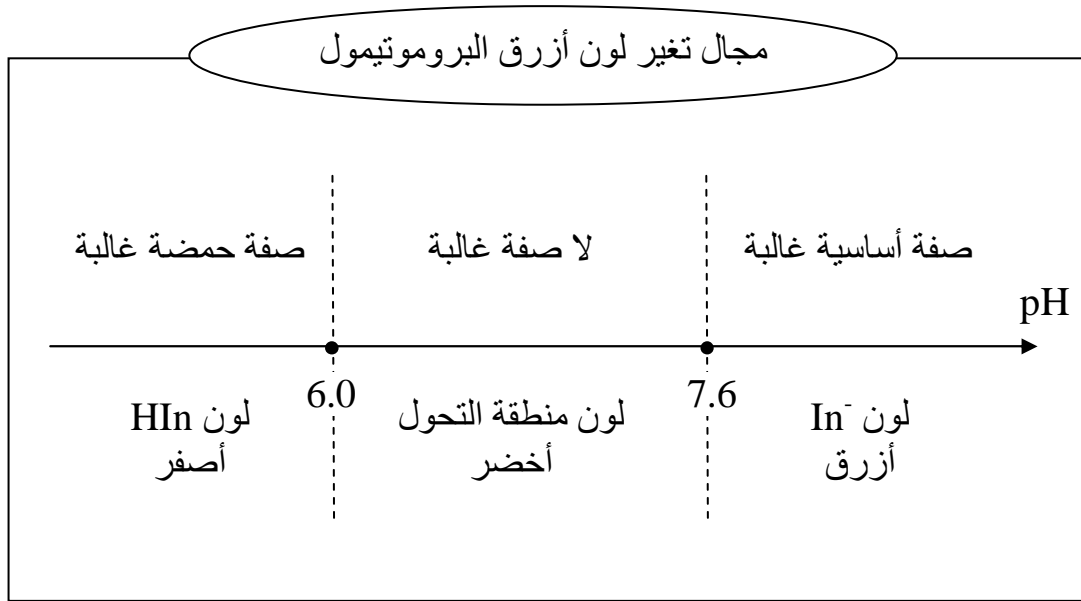
- تسمى منطقة الـ pH المحصورة بين $(\text{pKi} - 1)$ ، $(\text{pKi} + 1)$ بمنطقة التحول ، و من أجل $\text{pKa} = \text{pH}$ يأخذ الكاشف لوينته الحساسة .

- يمكن تلخيص ما سبق في ما يلي :



نتيجة :

- لكل كاشف ملون مجال تغير لوني كما مبين في المثال التالي :

**- أمثلة أخرى :**

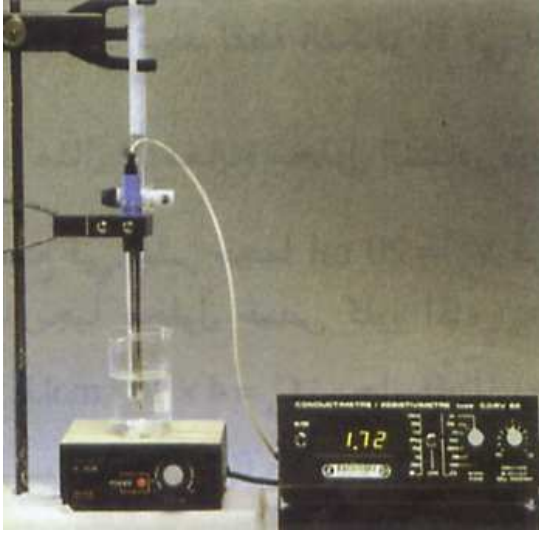
الكاشف	الهياليتين	الفينول فتالين
مجال تغير لونه	4.4 – 3.1	10 – 8.2
لون HIn	برتقالي	عديم اللون
لون In⁻	أصفر	بنفسجي
لون منطقة التحول	أحمر	عديم اللون

المعايرة pH مترية

- تهدف المعايرة حمض- أساس إلى تعيين التركيز المولي لمحلول حمضي (أو محلول أساسي) مجهول التركيز بواسطة محلول أساسي (أو حمضي) معلوم التركيز .

• التركيبة التجريبية والخطوات المتبعة :

- يوضح الشكل التالي التجهيز المستعمل للمعايرة الـ pH مترية و المتكون أساسا من كأس بيشر يحتوي المحلول المراد معايرة ، سحاحة تحتوي على المحلول المستعمل في المعايرة ، مخلوط مغناطيسي أو رجاج يستعمل لخلط المزيج المتحصل عليه في كأس بيشر و كذا جهاز قياس الـ pH .



- نضع محلول معاير في البيشر ، و ليكن حجما V_a من المحلول الحمضي تركيزه المولي C_a ثم نضيف له الماء المقطر حتى يسهل غمر مسبار جهاز pH متر في المحلول .
- نسكب تدريجيا المحلول الأساسي الموجود بالسحاحة على المحلول الحمضي الموجود بالبيشر ، و نسجل في كل مرة قيمة pH المزيج من خلال جهاز pH متر ، ندون النتائج في جدول ، ثم نرسم البيان $pH = f(V_b)$ ، الذي يمثل تغيرات pH المزيج بدلالة حجم المحلول الأساسي المضاف V_b ، و يستغل هذا البيان لمعرفة كيفية تطور pH الوسط التفاعلي .

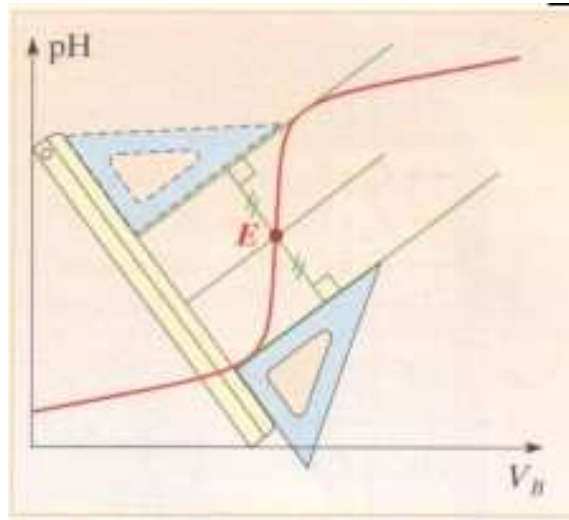
● نقطة التكافؤ :

- عندما تتفاعل كل كمية مادة النوع الكيميائي المعاير مع كل كمية مادة النوع الكيميائي المعاير أي عندما يكون التفاعل المنمذج للمعايرة في الشروط الستوكيومترية ، تكون المعايرة قد بلغت نقطة التكافؤ ، و في حالة معايرة حمض أحادي بأساس أحادي أو العكس يكون :

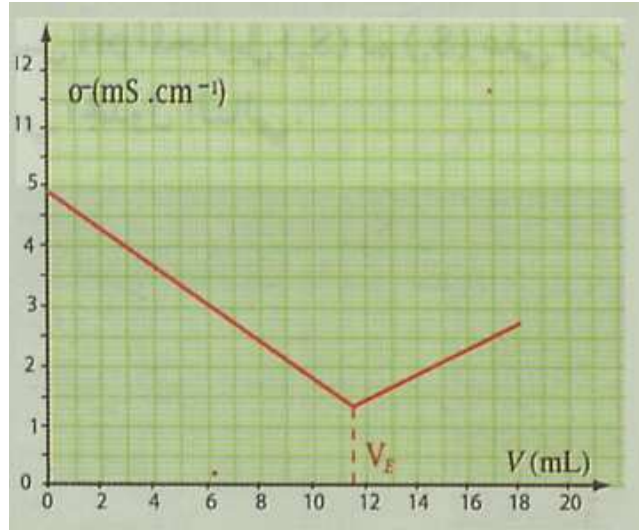
$$C_1 V_1 = C_2 V_{2E}$$

(أحادي يعني يتخلى أو يثبت بروتون H^+ لا أكثر)

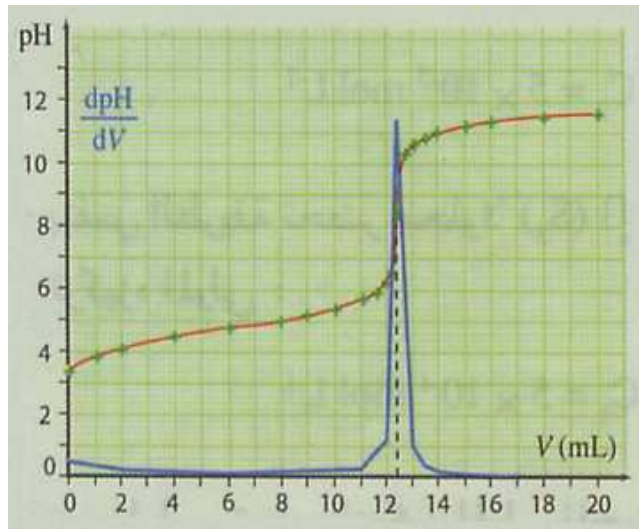
- لتعيين نقطة التكافؤ E في المعايرة pH مترية في المنحنى $pH = f(V_2)$ ، نتبع طريقة المماسين المتوازيين كما مبين في الشكل التالي :



- في حالة المعايرة اللونية ، تبلغ المعايرة نقطة التكافؤ عندما يتغير لون الكاشف المناسب المضاف عند بداية المعايرة .
- في حالة المعايرة عن طريق قياس الناقلية النوعية σ تبلغ المعايرة نقطة التكافؤ عندما تبلغ الناقلية النوعية قيمة حدية كما مبين في الشكل التالي :



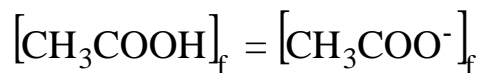
- يمكن باستعمال بعض البرمجيات للحصول على المنحنى $g(V) = \frac{dpH}{dV}$ انطلاقاً من منحنى المعايرة $pH = f(V)$ حيث يكون كما في (الشكل) التالي :



- عند التكافؤ تبلغ القيمة $g(V) = \frac{dpH}{dV}$ قيمة حدية (تعريف نقطة الإنعطاف) ، فمن الشكل يكون الحجم المضاف عند التكافؤ في هذا المثال هو : $V_E = 12.4 \text{ mL}$

● نقطة نصف التكافؤ :

- عند نقطة نصف التكافؤ في حالة معايرة حمض ضعيف أو أساس ضعيف تتفاعل نصف الكمية الابتدائية للنوع الكيميائي المعايير ، ففي حالة معايرة حمض الإيثانويك مثلاً ، تتفاعل عند نصف التكافؤ نصف الكمية الابتدائية لحمض الإيثانويك CH_3COOH متحولة إلى أساسه المرافق CH_3COO^- ، و تبقى نصف الكمية الثانية في المحلول على حالها ، و عليه عند نصف التكافؤ يكون :



- عندما تتفاعل كل كمية مادة النوع الكيميائي المعايير و ليكن CH_3COOH مثلا عند التكافؤ ، يكون الحجم المضاف من المحلول المعايير هو V_{2E} ، و عليه عند نصف التكافؤ أين تتفاعل نصف الكمية يكون الحجم المضاف من المحلول المعايير مساوي لنصف الحجم اللازم للتكافؤ أي ، عند نصف التكافؤ يكون :

$$V_2 = \frac{V_{2E}}{2}$$

- لدينا العلاقة التالية : $\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f}$ ،

و كون عند نصف التكافؤ يكون : $[\text{CH}_3\text{COOH}]_f = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_f$ ، يمكن القول أن عند نصف التكافؤ يكون :

$$\text{pH} = \text{pKa}(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-)$$

و بصفة عامة تكون إحداثيي نقطة نصف التكافؤ في المنحنى $\text{pH} = f(V_2)$ هي :

$$(V_2 = \frac{V_{2E}}{2}, \text{pH} = \text{pKa})$$

• الكاشف المناسب للمعايرة :

لكل كاشف ملون مجال تغير لون كما ذكرنا سابقا ، و الكاشف المناسب للمعايرة هو الكاشف الذي يغير لونه في منطقة التكافؤ مادام الهدف منه الكشف على نقطة التكافؤ ، أي يجب أن يكون مجال تغير لونه يتضمن قيمة الـ pH عند التكافؤ .

مثال-1 : معايرة محلول حمض كلور الهيدروجين بدلالة محلول هيدروكسيد الصوديوم :

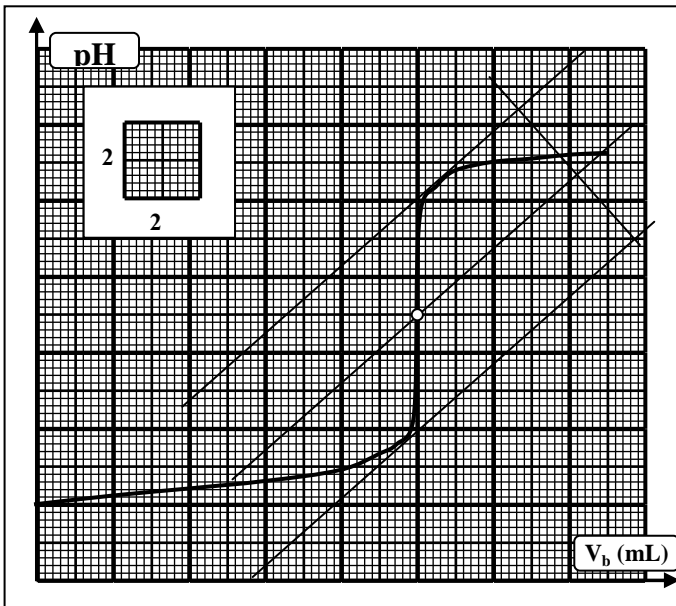
- نضع في بيشر بواسطة ماصة حجم $V_a = 10 \text{ mL}$ من محلول حمض كلور الهيدروجين HCl تركيزه المولي C_a ثم نضيف له تدريجيا بواسطة السحاحة محلول هيدروكسيد الصوديوم NaOH تركيزه $C_b = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ و نقيس في كل إضافة بواسطة مقياس الـ pH قيمة pH المزيج الموافق ، ندون النتائج في جدول ثم نرسم المنحنى $\text{pH} = f(V_b)$ فنحصل على البيان الموضح في (الشكل) .

- معادلة تفاعل المنذج للمعايرة هي :



- بعد تحديد نقطة التكافؤ بطريقة المماسات نجد :

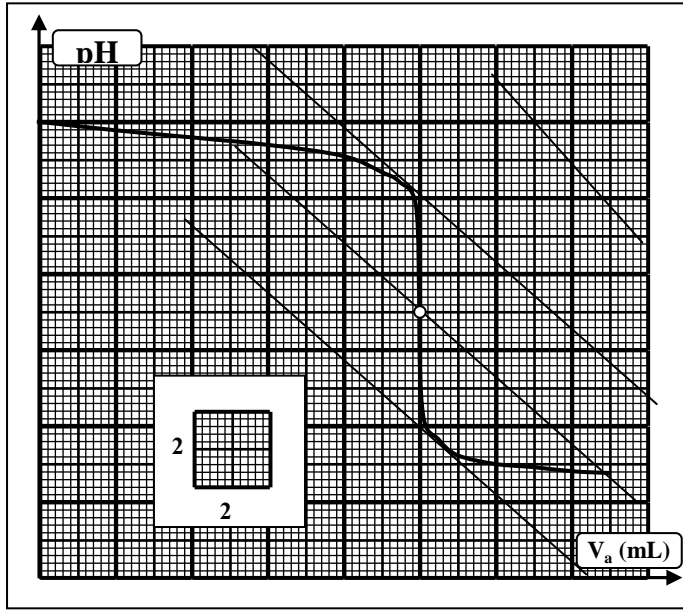
▪ حجم محلول هيدروكسيد الصوديوم (الصود) اللازم لبلوغ التكافؤ هو : $V_E = 10 \text{ mL}$



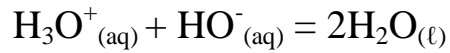
- pH المزيج عند التكافؤ هو : $pH = 7$ ، هذا يعني أن المزيج عند التكافؤ يكون معتدل .
- الكاشف المناسب لهذه المعايرة هو : أزرق البروموتيمول لأن القيمة $pH = 7$ تنتمي لمجال تغير لونه .

مثال-2 : معايرة محلول هيدروكسيد الصوديوم بواسطة محلول كلور الهيدروجين :

- نضع في بيشر بواسطة ماصة حجم $V_b = 10 \text{ mL}$ من محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه المولي C_b ثم نضيف له تدريجيا بواسطة السحاحة محلول كلور الهيدروجين تركيزه $C_a = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ و نقيس في كل إضافة بواسطة مقياس الـ pH قيمة pH المزيج الموافق ، ندون النتائج في جدول ثم نرسم المنحنى $pH = f(V_b)$ فنحصل على البيان الموضح في (الشكل) .



- معادلة تفاعل النمذج للمعايرة هي :

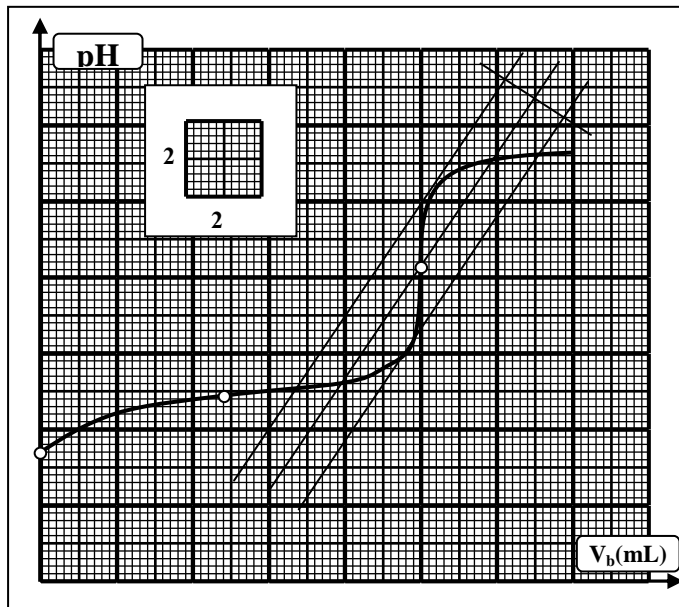


- بعد تحديد نقطة التكافؤ بطريقة المماسات نجد :

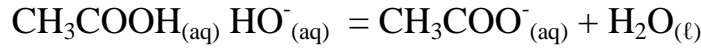
- حجم محلول كلور الهيدروجين اللازم لبلوغ التكافؤ هو : $V_E = 10 \text{ mL}$
- pH المزيج عند التكافؤ هو : $pH = 7$ هذا يعني أن المزيج عند التكافؤ يكون معتدل .
- الكاشف المناسب لهذه المعايرة هو : أزرق البروموتيمول لأن القيمة $pH = 7$ تنتمي لمجال تغير لونه .

مثال-3 : (معايرة محلول حمض الإيثانويك بواسطة محلول الصود)

- نضع في بيشر بواسطة ماصة حجم $V_a = 10 \text{ mL}$ من محلول حمض الإيثانويك تركيزه المولي C_a ثم نضيف له تدريجيا بواسطة السحاحة محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه $C_b = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ و نقيس في كل إضافة بواسطة مقياس الـ pH قيمة pH المزيج الموافق ، ندون النتائج في جدول ثم نرسم المنحنى $pH = f(V_b)$ فنحصل على البيان الموضح في (الشكل) .



- البيان في هذه التجربة يحتوي على نقطتي انعطاف الأولى تقع في منتصف المجال [0→10 mL] ، و تسمى نقطة نصف التكافؤ ، و الثانية في منتصف منطقة التكافؤ و هي نقطة التكافؤ .
- معادلة تفاعل النمذج للمعايرة هي :

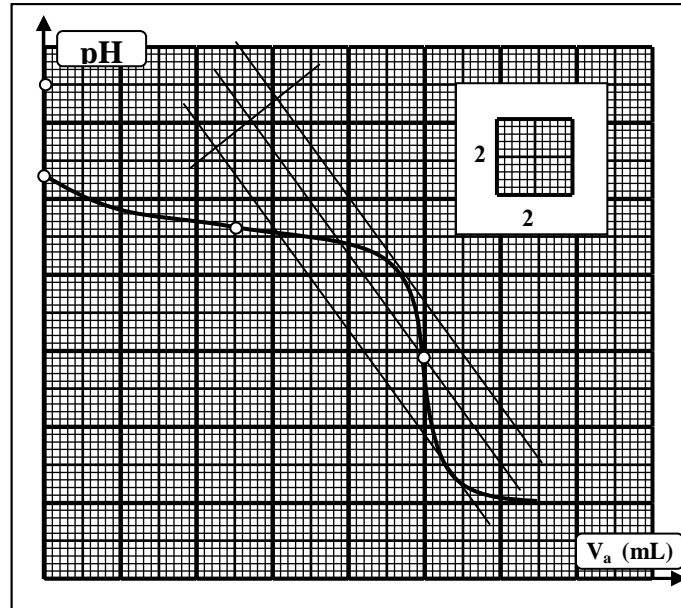


- بعد تحديد نقطة التكافؤ بطريقة المماسات نجد :
- حجم محلول الصود اللازم لبلوغ التكافؤ هو : $V_E = 10 \text{ mL}$.
- pH المزيج عند التكافؤ هو : $\text{pH} = 8.2$ ، هذا يعني أن المزيج عند التكافؤ يكون أساسيا .
- الكاشف المناسب لهذه المعايرة هو : الفينول فتالين ، لأن القيمة $\text{pH} = 8.2$ تنتمي لمجال تغير لونه .
- بعد تحديد نقطة نصف التكافؤ نجد :

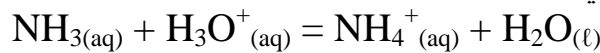
$$\text{pKa}(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = \text{pH} = 4.8$$

مثال-4 : معايرة محلول النشادر بمحلول حمض كلور الهيدروجين :

نضع في بيشر بواسطة ماصة حجم $V_b = 10 \text{ mL}$ من محلول النشادر تركيزه C_b ثم نضيف له تدريجيا بواسطة السحاحة محلول حمض كلور الهيدروجين HCl تركيزه C_a ثم نقيس في كل إضافة بواسطة مقياس الـ pH قيمة pH المزيج الموافق ، ندون النتائج في جدول ، و عندما نرسم المنحنى الممثل لتغيرات الـ pH بدلالة حجم حمض كلور الهيدروجين المضاف نحصل على البيان الموضح في (الشكل) .



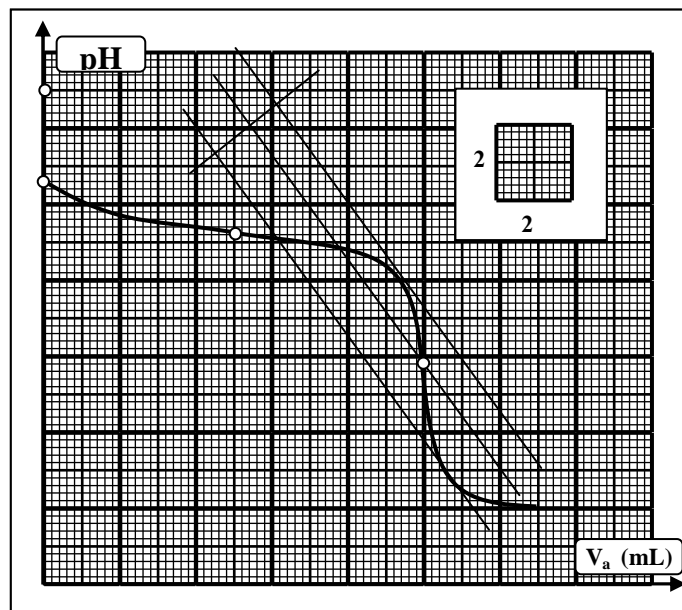
- معادلة تفاعل النمذج للمعايرة هي :



- اعتمادا على البيان :
- حجم محلول حمض كلور الهيدروجين اللازم لبلوغ التكافؤ هو : $V_b = 10 \text{ mL}$.
- pH المزيج عند التكافؤ هو : $\text{pH} = 5.8$ ، هذا يعني أن المزيج عند التكافؤ يكون حمضيا .
- $\text{pKa}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9.2$
- الكاشف المناسب لهذه المعايرة هو : أحمر الميثيل ، لأن القيمة $\text{pH} = 9.2$ تنتمي لمجال تغير لون هذا الكاشف [6.2 – 4.4] .

التمرين (5) :

عند الدرجة 25°C نضع في كأس بيشر محلولاً للنشادر حجمه $V_1 = 20 \text{ mL}$ و تركيزه الابتدائي $C_1 = 0.1 \text{ mol/L}$ ثم نضع في سحاحة مدرجة محلولاً لحمض كلور الهيدروجين تركيزه الابتدائي C_2 . نسجل قيمة pH المزيج الابتدائي ثم نسكب تدريجياً الحمض على الأساس مع الرج المستمر و نقيس pH الوسط التفاعلي المتجانس من أجل كل حجم V_2 مضاف من محلول كلور الهيدروجين .
نسجل النتائج في جدول ، ثم نرسم البيان $\text{pH} = f(V_2)$ الذي يعبر عن تغيرات pH الوسط التفاعلي بدلالة حجم الحمض المضاف ، فنحصل على البيان الموضح في الشكل الآتي :



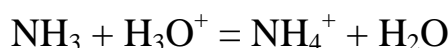
- 1- أكتب معادلة التفاعل المنمذج للمعايرة .
- 2- أذكر الثنائيات (أساس/حمض) الداخلة في التفاعل .
- 3- استنتج من البيان إحداثي كل من نقطة التكافؤ ، و نصف التكافؤ و كذا قيمة pH محلول النشادر الذي قمنا بمعايرته .
- 4- من النتائج المتحصل عليها :
أ- ما هي طبيعة الوسط التفاعلي عند التكافؤ .
ب- من بين الكواشف التي تضمنها الجدول التالي ما هو أنسب كاشف لهذه المعايرة ؟

الكاشف	أزرق البروموتيمول	الفينول فتالين	أحمر الميثيل
PH مجال تغير لونه	6.2 – 7.6	8.2 – 9.5	4.2 – 6.0

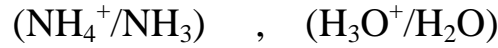
- ج- أوجد التركيز C_2 .
- د- أوجد ثابت الحموضة K_a للثنائية $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$.

الأجوبة :

1- معادلة التفاعل الحادث :



2- الثنائيات (أساس/حمض) الداخلة في التفاعل :



3- إحدائي نقطة التكافؤ :

$$(V_{2E} = 10 \text{ mL} , \text{pH} = 5.8)$$

إحدائي نقطة نصف التكافؤ :

$$(V_2 = 5 \text{ mL} , \text{pH} = 9.2)$$

• pH محلول النشادر قبل المعايرة هو : pH = 10.6

4-أ- طبيعة الوسط التفاعلي عند التكافؤ :

7 < pH = 5.8 ، هذا يعني أن الوسط التفاعلي (المزيج) عند التكافؤ ذو طبيعة حمضية .
ب- الكاشف المناسب لهذه المعايرة هو أحمر الميثيل لأن مجال تغير لونه يتضمن قيمة الـ pH عند التكافؤ (pH = 5.8) .

ج- التركيز C_2 :

عند التكافؤ :

$$C_1 V_1 = C_2 V_{2E}$$

$$C_2 = \frac{C_1 V_1}{V_{2E}}$$

$$C_2 = \frac{0.1 \cdot 20 \cdot 10^{-3}}{10 \cdot 10^{-3}} = 0.2 \text{ mol/L}$$

ب- ثابت الحموضة Ka للثنائية $(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3)$:

عند نصف التكافؤ : pH = pKa ومنه :

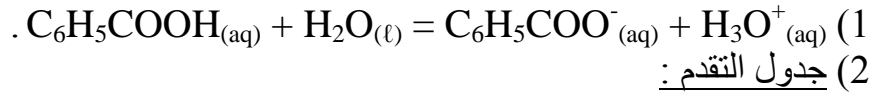
$$\text{pKa}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9.2 \rightarrow \text{Ka} = 10^{-9.2} = 6.31 \cdot 10^{-10}$$

تمارين مقترحة

التمرين (6): (بكالوريا 2008 – رياضيات) (الحل المفصل : تمرين مقترح 08 على الموقع)

- I- نأخذ محلولاً مائياً (S_1) لحمض البنزويك C_6H_5-COOH تركيزه المولي $C_1 = 1.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$. نقيس عند التوازن في الدرجة $25^\circ C$ ناقلية النوعية فنجدها $\sigma = 0.86 \cdot 10^{-2} \text{ S.m}^{-1}$.
- 1- أكتب معادلة التفاعل المنمذج لتحول حمض البنزويك في الماء .
 - 2- أنشئ جدولاً لتقدم التفاعل .
 - 3- أحسب التراكيز المولية للأنواع الكيميائية المتواجدة في المحلول (S_1) عند التوازن .
تعطى الناقلية المولية للشاردة H_3O^+ و الشاردة $C_6H_5COO^-$:
 $\lambda(C_6H_5COO^-) = 3.24 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ ، $\lambda(H_3O^+) = 35.0 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ (نهمل التشرّد الذاتي للماء) .
 - 4- أوجد النسبة النهائية τ_{1f} لتقدم التفاعل . ماذا تستنتج ؟
 - 5- أحسب ثابت التوازن الكيميائي K_1 .
- II- نعتبر محلولاً مائياً (S_2) لحمض الساليسيليك ، الذي يمكن أن نرمز له (HA) ، تركيزه المولي $C_1 = C_2$ و له $pH = 3.2$ في الدرجة $25^\circ C$.
- 1- أوجد النسبة النهائية τ_{2f} لتقدم تفاعل حمض الساليسيليك مع الماء .
 - 2- قارن بين τ_{1f} و τ_{2f} . استنتج أي الحمضين أقوى .

أجوبة مختصرة :



الحالة	التقدم	$C_6H_5COOH + H_2O$	$= C_6H_5COO^- + H_3O^+$
ابتدائية	$x = 0$	$n_0 = CV$	زيادة
انتقالية	x	$CV - x$	زيادة
نهائية	x_f	$CV - x_f$	زيادة

$$[H_3O^+]_f = \frac{\delta}{\lambda(C_6H_5COO^-) + \lambda(H_3O^+)} = 0.225 \text{ mol/m}^3 = 2.25 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \quad (3)$$

$$[HO^-]_f = 4.44 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L} , [C_6H_5COO^-]_f = 2.25 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[C_6H_5COOH]_f = 9.8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

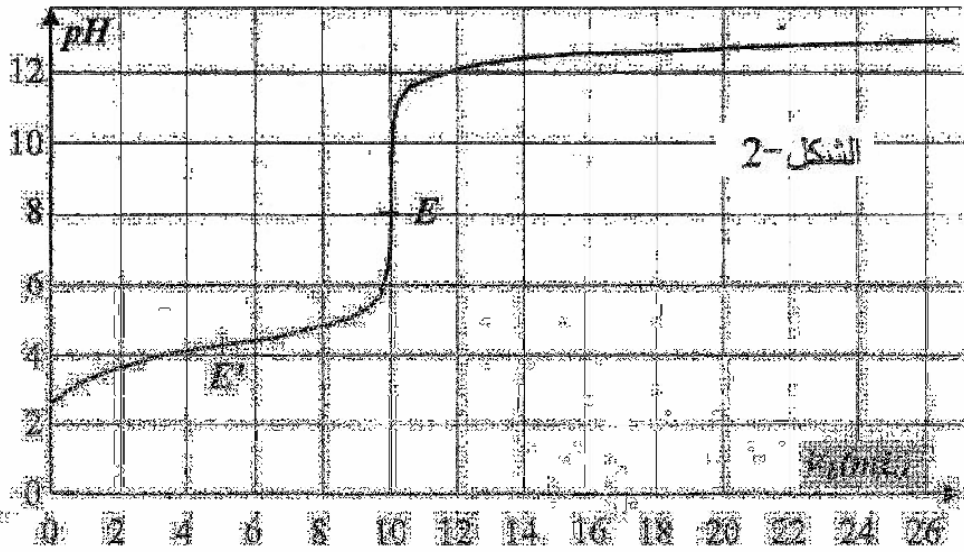
- (4) $\tau_{f1} = 2.25 \cdot 10^{-2}$ (2.25%) ، $\tau_{f1} < 1$ ، نستنتج أن انحلال الحمض C_6H_5COOH في الماء هو تفاعل غير تام و أن هذا الحمض C_6H_5COOH ضعيف .

$$K = 5.17 \cdot 10^{-6} \quad (5)$$

- II- (1) $\tau_{f2} = 6.30 \cdot 10^{-2}$ (6.3%) ، $\tau_{f2} > \tau_{f1}$ هذا يعني أن حمض الساليسيك تفككه أكبر من تفكك حمض البنزويك و عليه فحمض الساليسيك أقوى من حمض البنزويك .

التمرين (7) : (بكالوريا 2012 - علوم تجريبية) (الحل المفصل : تمرين مقترح 13 على الموقع)

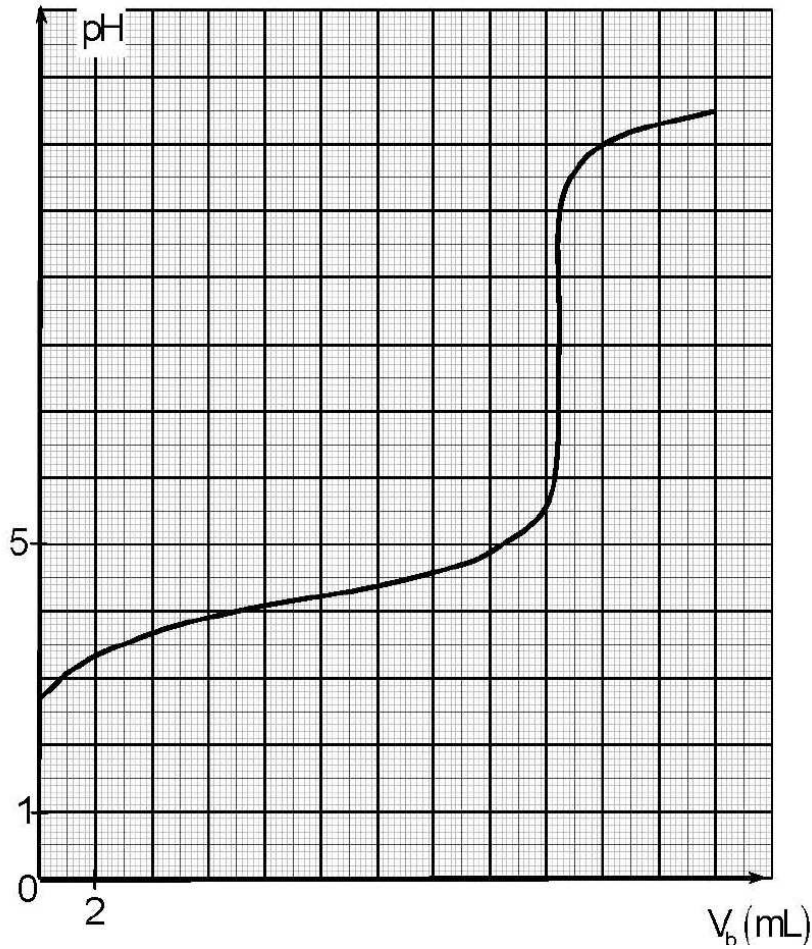
- تؤخذ كل المحاليل في 25°C .
 نحضر محلولاً S حجمه 500 mL بحل كتلة m من حمض البنزويك النقي $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ في الماء .
 1- اكتب معادلة انحلال حمض البنزويك في الماء .
 2- أعط عبارة ثابت الحموضة K_a للثنائية أساس/حمض .
 3- نعاير حجماً $V_a = 20 \text{ mL}$ من محلول حمض البنزويك بمحلول هيدروكسيد الصوديوم $(\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})})$ تركيزه المولي $C_b = 0.2 \text{ mol.L}^{-1}$. المنحنى البياني (الشكل-2) يعطي تطور pH المزيج بدلالة حجم الصود المضاف V_b :



- أ- اكتب معادلة تفاعل المعايرة .
 ب- عين إحداثيات النقطتين E و E' من (الشكل-2) . ما مدلولهما الكيميائي .
 ج- جد التركيز المولي C_a لحمض البنزويك .
 د- احسب الكتلة m لحمض البنزويك النقي المستعملة لتحضير المحلول S .
 هـ- جد قيمة K_a للثنائية $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$.
 و- ما النوع الكيميائي الذي يشكل الصفة الغالبة في المزيج التفاعلي عند $\text{pH} = 6.0$ ؟
تعطى : $M(\text{C}) = 12 \text{ mol.L}^{-1}$ ، $M(\text{H}) = 1 \text{ g.mol}^{-1}$ ، $M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$

التمرين (8) : (بكالوريا 2013 - علوم تجريبية) (الحل المفصل : تمرين مقترح 16 على الموقع)

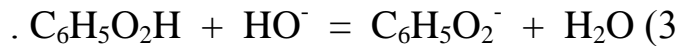
- نعاير حجماً : $V_a = 20 \text{ mL}$ من محلول مائي ممدد لحمض البنزويك $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$ ، تركيزه المولي الابتدائي C_a بمحلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه المولي : $C_b = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ ، و حجمه V_b .
 النتائج المتحصل عليها مكنت من رسم البيان $\text{pH} = f(V_b)$ (الشكل) .



- 1- ارسـم بـشـكـل تـخـطـيـطـي التـركـيـب التجـريـبي للمعـايـرة .
- 2- بـيـن كـيـف يـمـكـن تـحـقـيـق قـيـاس الـ pH لمـحـلـول .
- 3- اكـتـب مـعـادـلة تـفـاعـل المـعـايـرة .
- 4- حـدـد بـيـانـيـا :
أ- إـحـدـاثـيـتـي نـقـطـة التـكـافـؤ E ، ثـم احـسـب C_a .
ب- قـيـمـة الـ pK_a للثـنائـيـة (C₆H₅COOH_(aq)/C₆H₅COO⁻_(aq)) .
ج- قـيـمـة الـ pH مـن أـجـل : V_b = 0 . بـيـن أن حمـض البنـزويـك ضـعـيـف .

أجوبة مختصرة :

(2) نقوم بمعـايـرة مـقـيـاس الـ pH بـوضـعـه فـي مـحـلـول مـعـلـوم قـيـمـة الـ pH مـسـبـقـا ، نـخـرج المـسـبـار مـن المـحـلـول الخـاص ثـم نـقـوم بـتـنـظـيـفـه بـالمـاء المـقـطـر ، نـغـمـس المـسـبـار فـي المـحـلـول الـذي نـريـد قـيـاس الـ pH لـه ، نـرج المـحـلـول بـواسـطـة مـخـلاط مـغـنـاطـيـسي بـحـذر حـتـى لا يـلـامـس المـسـبـار القـطـعـة المـغـنـاطـيـسيـة ، نـضع مـقـيـاس الـ pH فـي وـضـعـيـة "قـيـاس" ، ثـم نـنـتـظـر اسـتـقـرار القـيـمـة المـشـار إلـيـها ، عـند إـجـراء عـدة قـيـاسـات مـتـتـالـيـة يـجـب تـنـظـيـف المـسـبـار بـالمـاء المـقـطـر بـعـد كل قـيـاس ،



4- أ) ($\text{pH} = 8$ ، $V_{bE} = 18.4 \text{ mL}$ ، $C_a = 9.2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ ، ب) $\text{pK}_a = \text{pH}_{1/2E} = 4.2$)

ج) $\text{pH} = 2.7$ ، نحسب τ_f نجد : $\tau_f = 0.022 < 1$ ← انحلال حمض البنزويك في الماء غير تام و بالتالي فهو ضعيف .

عمر بنظري و تمارين

التطورات الرتبة ٤

تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن



الشعب : علوم تجريبية
رياضيات ، تقني رياضي

www.sites.google.com/site/faresfergani

السنة الدراسية : 2015/2014

المحتوى المفاهيمي : 03

سلسلة تمارين-1 (مستوى 02)

التمرين (1) :

1- نعتبر حمض من الشكل H_nA ينحل في الماء وفق المعادلة :

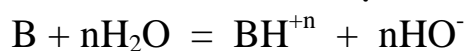
$$H_nA + nH_2O = A^{n-} + nH_3O^{+}$$

أ- أثبت أن نسبة التقدم في هذا التحول يعبر عنها بالعلاقة :

$$\tau_f = \frac{[H_3O^{+}]}{nC}$$

ب- بين أن هذا الحمض يكون قوي إذا كان : $[H_3O^{+}] = nC$.

2- نعتبر أساس B ينحل في الماء وفق المعادلة :



أ- أثبت أن نسبة التقدم في هذا التحول يعبر عنها بالعلاقة :

$$\tau_f = \frac{[HO^{-}]}{nC}$$

ب- بين أن هذا الأساس يكون قوي إذا كان : $[HO^{-}] = nC$.

3- فيما يلي قيم الـ pH لمحاليل لها نفس التركيز المولي $C = 10^{-3} \text{ mol/L}$.

■ محلول حمض الإيثانويك CH_3COOH : $pH = 3.9$.

■ محلول حمض كلور الهيدروجين HCl : $pH = 3.0$.

■ محلول حمض الكبريت H_2SO_4 : $pH = 2.7$.

■ محلول هيدروكسيد الصوديوم $NaOH$: $pH = 11$.

- من بين الأحماض و الأيسس السابقة بين من هي القوية و من هي الضعيفة .
- 4- نحضر عند الدرجة 25°C محلول (B) لهيدروكسيد الصوديوم السابق بحل 0.04 g من هيدروكسيد الصوديوم النقي في 1L من الماء المقطر .
- أ- أحسب C التركيز الابتدائي للمحلول (B) .
- ب- أحسب pH هذا المحلول علما أن هيدروكسيد الصوديوم هو أساس قوي .
- 5- نحضر محلول (A) لكلور الهيدروجين بحل $V(\text{HCl})$ من غاز كلور الهيدروجين مقاس في الشرطين النظاميين في 1L من الماء النقي ، قسنا pH المحلول (A) المتحصل عليه عند الدرجة 25°C فوجدنا $\text{pH} = 2$. أوجد $V(\text{HCl})$.
- يعطى : $M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$ ، $M(\text{H}) = 1 \text{ g.mol}^{-1}$ ، $M(\text{Na}) = 23 \text{ g.mol}^{-1}$.

الأجوبة :

$$1- \text{أ- إثبات} \quad \tau_f = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{nC}$$

نمثل جدول تقدم التفاعل :

الحالة	التقدم	$\text{H}_n\text{A} + n\text{H}_2\text{O} = \text{A}^{n-} + n\text{H}_3\text{O}^+$
ابتدائية	$x = 0$	$n_0 = CV$ بز 0 0
انتقالية	x	$CV - x$ بز x $n.x$
نهائية	x_f	$CV - x_f$ بز x_f $n.x_f$

لدينا :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}}$$

- اعتمادا على جدول التقدم :

$$\bullet \quad [\text{H}_3\text{O}^+]_f = \frac{n_f(\text{H}_3\text{O}^+)}{V} \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_f = \frac{n x_f}{V} \rightarrow x_f = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_f V}{n}$$

- باعتبار التفاعل التام يكون :

$$CV - x_{\max} = 0 \rightarrow x_{\max} = CV$$

- بالتعويض في عبارة τ_f :

$$\tau_f = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_f \cdot V}{n CV}$$

$$\tau_f = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_f}{nC}$$

ب- يكون الحمض H_nA قوي إذا كان $\tau_f = 1$ و منه :

$$\frac{[H_3O^+]_f}{nC} = 1 \rightarrow [H_3O^+]_f = nC$$

$$2- أ- إثبات $\tau_f = \frac{[HO^-]}{nC}$$$

نمثل جدول تقدم التفاعل :

الحالة	التقدم	B	+ nH ₂ O =	BH ⁿ⁺	+ nHO ⁻
ابتدائية	x = 0	n ₀ = CV	بز	0	0
انتقالية	x	CV - x	بز	x	n.x
نهائية	x _f	CV - x _f	بز	x _f	n.x _f

لدينا :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}}$$

- اعتمادا على جدول التقدم :

$$[HO^-]_f = \frac{n_f(HO^-)}{V} \rightarrow [HO^-]_f = \frac{nx_f}{V} \rightarrow x_f = \frac{[HO^-]_f V}{n}$$

- باعتبار التفاعل التام يكون :

$$CV - x_{\max} = 0 \rightarrow x_{\max} = CV$$

- بالتعويض في عبارة τ_f :

$$\tau_f = \frac{[HO^-]_f \cdot V}{n \cdot CV}$$

$$\tau_f = \frac{[HO^-]_f}{nC}$$

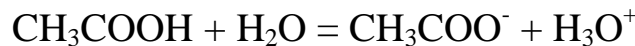
ب- يكون الأساس B قوي إذا كان $\tau_f = 1$ و منه :

$$\frac{[HO^-]_f}{nC} = 1 \rightarrow [HO^-]_f = nC$$

3- تصنيف الأحماض و الأسس إلى قوية و ضعيفة :

الحمض CH₃COOH :

ينحل الحمض CH₃COOH في الماء وفق المعادلة :



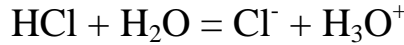
نقارن في هذه الحالة بين C و [H₃O⁺] :

$$C = 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$pH = 3.9 \rightarrow [H_3O^+] = 10^{-3.9} = 1.26 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

نلاحظ : $C < [H_3O^+]$ و منه فالحمض CH_3COOH حمض ضعيف .
الحمض HCl :

ينحل الحمض HCl في الماء وفق المعادلة :



نقارن في هذه الحالة بين C و $[H_3O^+]$:

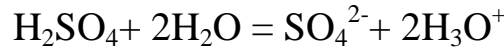
- $C = 10^{-3} \text{ mol/L}$

- $pH = 3 \rightarrow [H_3O^+] = 10^{-3} \text{ mol/L}$

نلاحظ : $C = [H_3O^+]$ و منه فالحمض HCl حمض قوي.

الحمض H_2SO_4 :

ينحل الحمض H_2SO_4 في الماء وفق المعادلة :



نقارن في هذه الحالة بين $2C$ و $[H_3O^+]$:

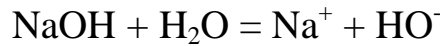
- $2C = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

- $pH = 2.7 \rightarrow [H_3O^+] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

نلاحظ : $[H_3O^+] = 2C$ و منه فالحمض H_2SO_4 حمض قوي.

الأساس $NaOH$:

ينحل الأساس $NaOH$ في الماء وفق المعادلة :



نقارن في هذه الحالة بين C و $[HO^-]$:

- $C = 10^{-3} \text{ mol/L}$

- $pH = 11 \rightarrow [H_3O^+] = 10^{-11} \text{ mol/L} \rightarrow [HO^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-11}} = 10^{-3} \text{ mol/L}$

نلاحظ : $[HO^-] = C$ و منه فالأساس $NaOH$ قوي .

4- أ- التركيز C :

$$C = \frac{n_0(NaOH)}{V} = \frac{m_0(NaOH)}{M \cdot V} \rightarrow C = \frac{m_0(NaOH)}{M \cdot V}$$

$$M(NaOH) = 23 + 16 + 1 = 40 \text{ g/mol}$$

$$C = \frac{0.04}{40.1} = 10^{-3} \text{ mol/L}$$

ب- pH المحلول الناتج (B) :

بما أن هيدروكسيد الصوديوم أساس قوي يكون :

$$[HO^-] = C = 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[H_3O^+] = \frac{K_e}{[HO^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(10^{-11}) = 11$$

5- التركيز المولي C للمحلول (A) :

$$C = \frac{n(\text{HCl})}{V} = \frac{V_M}{V} = \frac{V(\text{HCl})}{V \cdot V_M} \rightarrow V(\text{HCl}) = C \cdot V \cdot V_M$$

حمض كلور الهيدروجين حمض قوي لذا يكون :

$$C = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{pH} = 2 \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2} \text{ mol/L} \rightarrow C = 10^{-2} \text{ mol/L}$$

و منه :

$$V(\text{HCl}) = 10^{-2} \cdot 1.224 = 0.224 \text{ L}$$

التمرين (2) :

نمزج حجما V_a من محلول حمض الإيثانويك CH_3COOH تركيزه المولي C_a ، مع حجم V_b من محلول النشادر تركيزه المولي C_b .

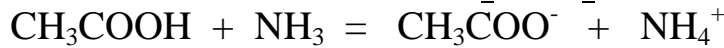
- 1- أكتب معادلة التفاعل الحادث بين NH_3 و CH_3COOH .
- 2- عبر عن ثابت التوازن K بدلالة ثابت الحموضة K_{a1} ، K_{a2} ثابتي الحموضة للثنائيتين (أساس/حمض) السابقتين على الترتيب ، ثم أحسب قيمته ، ماذا تستنتج ؟
يعطى : $\text{p}K_{a2}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9.2$ ، $\text{p}K_{a1}(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4.8$.
- 3- نعتبر الكمية الابتدائية n_0 لكل من حمض الإيثانويك و النشادر متساويتان أي : $n_0 = C_a V_a = C_b V_b$.
أ- مثل جدول التقدم .

ب- بين أن النسبة النهائية τ_f لتقدم التفاعل يمكن كتابتها على الشكل : $\tau_f = \frac{\sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}}$.

ج- احسب τ_f . ماذا تستنتج ؟ تحقق من أن هذه النتيجة تتوافق مع نتيجة السؤال-2 .

الأجوبة :

1- معادلة التفاعل الحادث بين NH_3 ، CH_3COOH :



2- عبارة K بدلالة K_{a1} ، K_{a2} :

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f} \cdot \frac{[\text{NH}_4^+]_f}{[\text{NH}_3]_f [\text{H}_3\text{O}^+]_f} = K_{a1} \cdot \frac{1}{K_{a2}} \rightarrow K = \frac{K_{a1}}{K_{a2}}$$

قيمة K :

- $\text{p}K_{a1} = 4.8 \rightarrow K_{a1} = 10^{-4.8} = 1.58 \cdot 10^{-5}$
- $\text{p}K_{a2} = 9.2 \rightarrow K_{a2} = 10^{-9.2} = 6.30 \cdot 10^{-10}$

إذن :

$$K = \frac{1.58 \cdot 10^{-5}}{6.30 \cdot 10^{-10}} = 2.5 \cdot 10^4$$

الاستنتاج :

نلاحظ أن $K > 10^4$ ، نستنتج أن التفاعل السابق تام .

3- أ- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_3 = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{NH}_4^+$			
ابتدائية	$x = 0$	n_0	n_0	0	0
انتقالية	x	$n_0 - x$	$n_0 - x$	x	x
نهائية	x_f	$n_0 - x_f$	$n_0 - x_f$	x_f	x_f

ب- إثبات أن $\tau_f = \frac{\sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}}$ لدينا :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}} \rightarrow x_f = \tau_f \cdot x_{\max}$$

- بفرض أن التفاعل تام يكون :

$$n_0 - x_{\max} = 0 \rightarrow x_{\max} = n_0$$

ومنه :

$$x_f = \tau_f \cdot n_0$$

لدينا أيضا :

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f \cdot [\text{NH}_4^+]_f}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f [\text{NH}_3]_f}$$

اعتمادا على جدول التقدم :

$$\bullet [\text{CH}_3\text{COO}^-]_f = \frac{x_f}{V} = \frac{\tau_f \cdot n_0}{V}$$

$$\bullet [\text{NH}_4^+]_f = \frac{x_f}{V} = \frac{\tau_f \cdot n_0}{V}$$

$$\bullet [\text{CH}_3\text{COOH}]_f = \frac{n_0 - x_f}{V} = \frac{n_0 - \tau_f \cdot n_0}{V} = \frac{n_0(1 - \tau_f)}{V}$$

$$\bullet [\text{NH}_3]_f = \frac{n_0 - x_f}{V} = \frac{n_0 - \tau_f \cdot n_0}{V} = \frac{n_0(1 - \tau_f)}{V}$$

بالتعويض في عبارة K نجد :

$$K = \frac{\frac{\tau_f \cdot n_0}{V} \cdot \frac{\tau_f \cdot n_0}{V}}{\frac{n_0(1 - \tau_f)}{V} \cdot \frac{n_0(1 - \tau_f)}{V}} = \frac{\tau_f^2}{(1 - \tau_f)^2}$$

$$K = \left(\frac{\tau_f}{1 - \tau_f} \right)^2 \rightarrow \sqrt{K} = \frac{\tau_f}{1 - \tau_f} \rightarrow \sqrt{K} (1 - \tau_f) = \tau_f \rightarrow \sqrt{K} - \sqrt{K} \cdot \tau_f = \tau_f$$

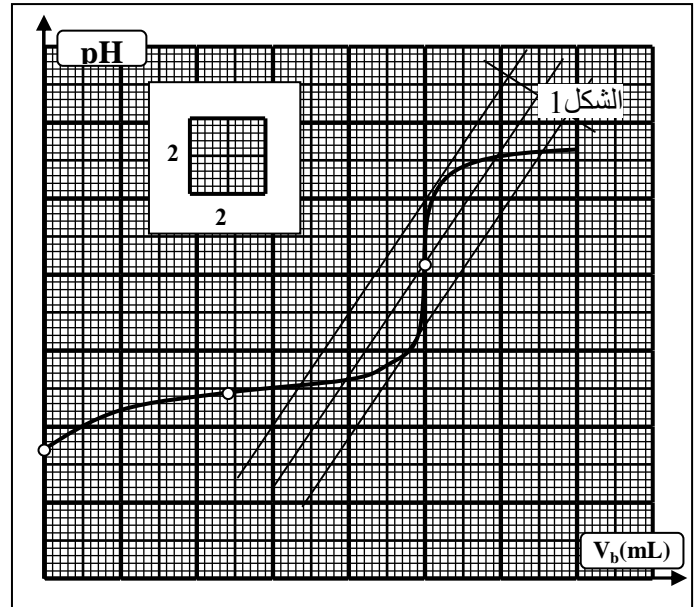
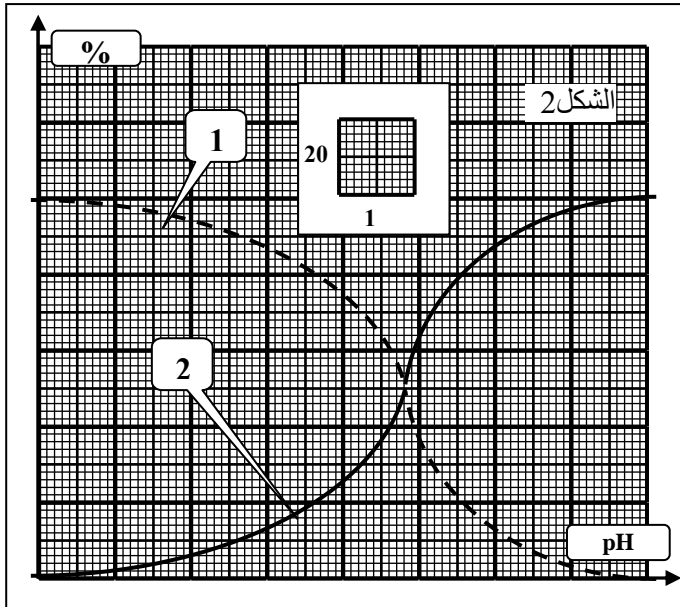
$$\sqrt{K} = \tau_f + \sqrt{K} \cdot \tau_f \rightarrow \sqrt{K} = \tau_f (1 + \sqrt{K}) \rightarrow \tau_f = \frac{\sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}}$$

ج- قيمة τ_f :وجدنا سابقا : $K = 2.5 \cdot 10^4$ ، لذا يكون :

$$\tau_f = \frac{\sqrt{2.5 \cdot 10^4}}{1 + \sqrt{2.5 \cdot 10^4}} \approx 1$$

نستنتج أن التحول الكيميائي الحادث بين CH_3COOH و NH_3 تام .**التمرين (3) :**

نضع في كأس بيشر $V_a = 10 \text{ mL}$ من حمض الإيثانويك تركيزه المولي C_a ، ثم نضيف له تدريجيا بواسطة سحاحة محلول هيدروكسيد الصوديوم NaOH تركيزه المولي $C_b = 10^{-2} \text{ mol/L}$ ، الدراسة التجريبية لهذه المعايرة أعطت البيانيين التاليين :



1- أكتب معادلة التفاعل الحادث أثناء المعايرة مبينا الثنائيات (أساس/حمض) الداخلة في التفاعل .

2- من (الشكل-2) أي المنحنيين (1) ، (2) يعبر عن الصفة الأساسية و أيهما يعبر عن الصفة الحمضية . علل .

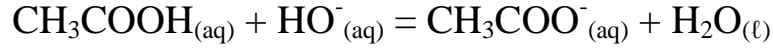
3- اعتمادا على الشكلين :

• حدد احداثيتي نقطة التكافؤ (V_b , pH) ، ثم استنتج C_a تركيز المحلول الحمضي .

• استنتج ثابت الحموضة K_a للثنائية $(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-)$.

• حدد مجال الـ pH الذي فيه يتغلب الحمض CH_3COOH على أساسه المرافق CH_3COO^- .

• استنتج النسبة المئوية للصفة الحمضية و كذا النسبة المئوية للصفة الأساسية عند إضافة $V_b = 6 \text{ mL}$ من هيدروكسيد الصوديوم .

الأجوبة :**1- معادلة التفاعل الحادث :**

- الثنائيات (أساس/حمض) الداخلة في التفاعل هي :



2- أثناء معايرة حمض الإيثانويك CH_3COOH و الذي يتحول إلى أساسه المرافق CH_3COO^- يتناقص تركيز الحمض CH_3COOH و يتزايد تركيز أساسه المرافق CH_3COO^- و على هذا الأساس المنحنى الذي يعبر عن الصفة الحمضية هو المنحنى (1) و المنحنى الذي يوافق الصفة الأساسية هو المنحنى (2) .

3- احداثي نقطة التكافؤ :

اعتمادا على نقطة التكافؤ في (الشكل-1) يكون : ($\text{pH} = 8.2$, $V_{\text{bE}} = 10 \text{ mL}$)

• التركيز C_a :

عند التكافؤ :

$$C_a V_a = C_b V_{\text{bE}} \rightarrow C_a = \frac{C_b V_{\text{bE}}}{V_a}$$

$$C_a = \frac{10^{-2} \times 10 \cdot 10^{-3}}{10 \cdot 10^{-3}} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

• ثابت الحموضة K_a :

اعتمادا على (الشكل-2) تساوي قيمة الـ pKa قيمة الـ pH عند يكون :



عليه يكون :

$$\text{pKa} = 4.8 \rightarrow K_a = 10^{-4.8} = 1.58 \cdot 10^{-5}$$

• يتغلب الحمض على أساسه المرافق عندما يكون $\text{pH} < \text{pKa}$ لهذا فمجال الـ pH الذي يتغلب فيه الحمض CH_3COOH على أساسه المرافق CH_3COO^- هو : ($0 < \text{pH} < 4.8$) .

• النسب المئوية للصفتين الحمضية و الأساسية :

من (الشكل-1) :

$$V_b = 6 \text{ mL} \rightarrow \text{pH} = 5$$

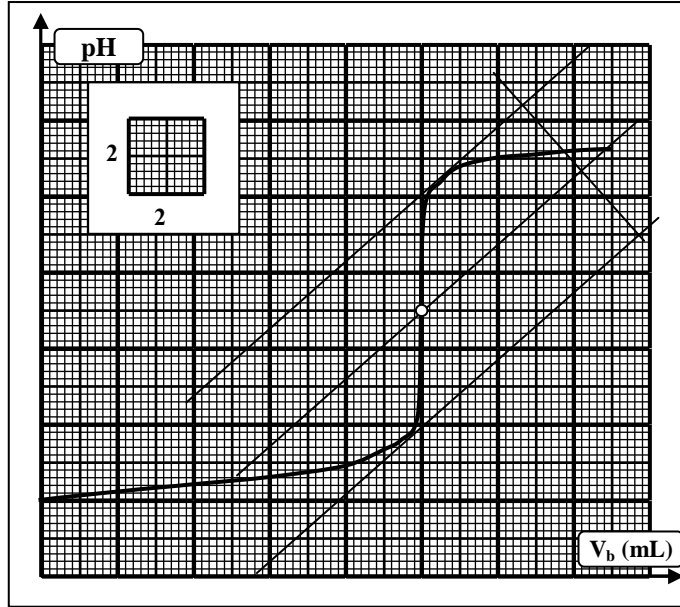
بالإسقاط على المنحنيين في (الشكل-2) :

$$\text{CH}_3\text{COOH}\% = 36\%$$

$$\text{CH}_3\text{COO}^- \% = 64\%$$

التمرين (4) :

نعاير في الدرجة 25°C حجما $V_a = 20 \text{ mL}$ من محلول مائي ممدد لحمض كلور الهيدروجين ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$) تركيزه المولي C_a (مجهول) بمحلول هيدروكسيد الصوديوم ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$) تركيزه المولي C_b (مجهول) ، النتائج المتحصل عليها مكنت من رسم البيان $\text{pH} = f(V_b)$ (الشكل) .



- 1- ارسم بشكل تخطيطي التركيب التجريبي للمعايرة محددا بعض الاحتياطات الأمنية الوقائية المتخذة .
- 2- بين كيف يمكن تحقيق قياس الـ pH لمحلول .
- 3- حمض كلور الهيدروجين هو حمض قوي ، اعتمادا على البيان أوجد :
أ- إحداثيتي نقطة التكافؤ .

ب- التركيز C_a لمحلول كلور الهيدروجين .
ج- التركيز المولي C_b لمحلول هيدروكسيد الصوديوم ، و كذا قيمة الـ pH له .

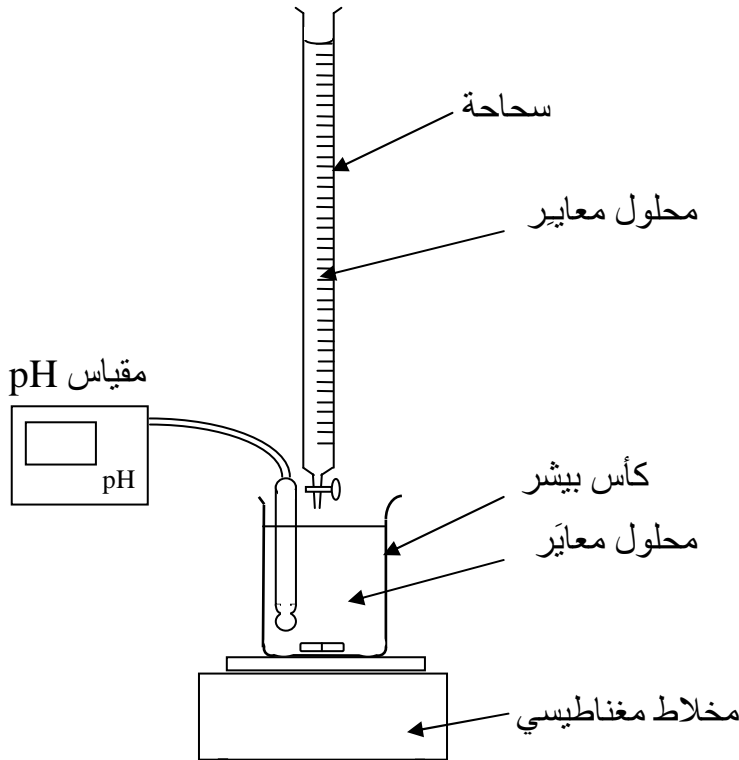
الاجوبة :**1- التركيب التجريبي للمعايرة :**

بعض الاحتياطات اللازمة :

- ارتداء قفازات و نظارات وقائية .
- أن تكون الألبسة قطنية .
- انجاز التجربة واقفا .

2- كيفية تحقيق قياس الـ pH :

- نقوم بمعايرة جهاز pH متر .
- نخرج المسبار من المحلول الخاص ثم نقوم بتنظيفه بالماء المقطر .
- نغمس المسبار في المحلول الذي نريد قياس الـ pH له .
- نرج المحلول بواسطة مخلوط مغناطيسي بحذر حتى لا يلامس المسبار القطعة المغناطيسية .



- نضع جهاز الـ pH متر في وضعية "قياس" ثم ننتظر استقرار القيمة المشار إليها .
 عند إجراء عدة قياسات متتالية يجب تنظيف المسبار بالماء المقطر بين قياسين متتاليين .
 3- أ- إحدائيتي نقطة التكافؤ :
 بالاعتماد على طريقة المماسات نجد :

$$(V_{bE} = 10 \text{ mL} , \text{pH}_E = 7)$$

ب- التركيز C_a لمحلول كلور الهيدروجين :
 بما أن حمض كلور الهيدروجين قوي يكون :

$$C_a = [H_3O^+]_f$$

من البيان قبل المعايرة :

$$\text{pH} = 2 \rightarrow [H_3O^+]_f = 10^{-2} \text{ mol/L} \rightarrow C_a = 10^{-2} \text{ mol/L}$$

ج- التركيز C_b لمحلول هيدروكسيد الصوديوم :
 عند التكافؤ :

$$C_a V_a = C_b V_{bE} \rightarrow C_b = \frac{C_a V_a}{V_{bE}}$$

$$C_b = \frac{10^{-2} \cdot 0.02}{0.01} = 10^{-2} \text{ mol/L}$$

▪ pH محلول هيدروكسيد الصوديوم :

بما أن هيدروكسيد الصوديوم أساس قوي يكون :

$$[HO^-] = C_b = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

و منه :

$$[H_3O^+]_f = \frac{K_e}{[HO^-]} = \frac{10^{-14}}{2 \cdot 10^{-2}} = 5 \cdot 10^{-13} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log[H_3O^+]_f = 12.3$$

التمرين (5) :

نعاير عند الدرجة 25°C حجما V_b من محلول مائي ممدد لمحلول النشادر NH_3 تركيزه المولي الابتدائي C_b بمحلول كلور الهيدروجين ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$) تركيزه المولي C_a ، نعتبر V_{aE} هو حجم محلول كلور الهيدروجين اللازم للتكافؤ .

1- أكتب معادلة تفاعل المعايرة .

2- ثم مثل جدول تقدم التفاعل المنمذج لهذه المعايرة .

3- عند إضافة حجم V_a من محلول كلور الهيدروجين :

أ- عبر عن التقدم النهائي x_f في نهاية التفاعل بدلالة النسبة $\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$ و C_b ، V_b .

ب- عبر بدلالة $\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$ ، C_b ، V_b ، C_a ، V_a عن نسبة التقدم النهائي τ_f في الحالتين :

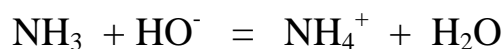
• الحالة التي يكون فيها $V_a < V_{aE}$ (قبل التكافؤ) .

• الحالة التي يكون فيها $V_a = V_{aE}$ (عند التكافؤ) .

4- عبر عن ثابت التوازن K لتفاعل المعايرة بدلالة ثابت الحموضة K_a للثنائية (NH_4^+/NH_3) .

الأجوبة :

1- معادلة التفاعل :



2- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	$NH_3 + HO^- = NH_4^+ + H_2O$			
ابتدائية	$x = 0$	$C_b V_b$	$C_a V_a$	0	زيادة
انتقالية	x	$C_b V_b - x$	$C_a V_a - x$	x	زيادة
نهائية	x_f	$C_b V_b - x_f$	$C_a V_a - x_f$	x_f	زيادة

3- أ- عبارة x_f بدلالة $\frac{[NH_3]_f}{[NH_4^+]}$: V_b, C_b ،

اعتمادا على جدول التقدم ك

$$\bullet [NH_3]_f = \frac{C_b V_b - x_f}{V_S}$$

$$\bullet [NH_4^+]_f = \frac{x_f}{V_S}$$

بقسمة $[NH_3]_f$ على $[NH_4^+]_f$ نجد :

$$\frac{[NH_3]_f}{[NH_4^+]_f} = \frac{\frac{C_b V_b - x_f}{V_S}}{\frac{x_f}{V_S}} \rightarrow \frac{[NH_3]_f}{[NH_4^+]_f} = \frac{C_b V_b - x_f}{x_f} \rightarrow \frac{[NH_3]_f}{[NH_4^+]_f} = \frac{C_b V_b}{x_f} - 1$$

$$\frac{C_b V_b}{x_f} = 1 + \frac{[NH_3]_f}{[NH_4^+]_f} \rightarrow x_f = \frac{C_b V_b}{1 + \frac{[NH_3]_f}{[NH_4^+]_f}}$$

ب- عبارة x_f في الحالة التي يكون فيها $V_a < V_{aE}$:

في هذه الحالة (قبل التكافؤ) تحتفي كل شوارد H_3O^+ المضافة في حين لا تختفي كليا كمية NH_3 ، أي أن H_3O^+ هو متفاعل محد ، لذا يكون اعتمادا على جدول تقدم تفاعل المعايرة :

$$C_a V_a - x_{\max} = 0 \rightarrow x_{\max} = C_a V_a$$

- وجدنا سابقا :

$$x_f = \frac{C_b V_b}{1 + \frac{[NH_3]_f}{[NH_4^+]_f}}$$

و لدينا :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}}$$

و منه :

$$\tau_f = \frac{\frac{C_b V_b}{[NH_3]_f}}{1 + \frac{[NH_4^+]_f}{[NH_3]_f}} \rightarrow \tau_f = \frac{C_b V_b}{C_a V_a (1 + \frac{[NH_4^+]_f}{[NH_3]_f})}$$

• عبارة τ_f عند التكافؤ :عند التكافؤ يمكن كتابة عبارة τ_f كما يلي :

$$\tau_{fE} = \frac{C_b V_b}{C_a V_{aE} (1 + \frac{[NH_4^+]_f}{[NH_3]_f})}$$

عند التكافؤ يكون : $C_b V_b = C_a V_{aE}$ و منه يمكن كتابة :

$$\tau_{fE} = \frac{1}{1 + \frac{[NH_4^+]_f}{[NH_3]_f}}$$

4- عبارة ثابت التوازن K بدلالة K_{a1} ، K_{a2} :
لدينا :

$$K = \frac{[NH_4^+]_f}{[NH_3]_f [H_3O^+]_f}$$

و حيث أن :

$$K_a(NH_4^+/NH_3) = \frac{[NH_3]_f [H_3O^+]_f}{[NH_4^+]_f}$$

يكون :

$$K = \frac{1}{K_a(NH_4^+/NH_3)}$$

التمرين (6) :

نعاير عند الدرجة $25^\circ C$ حتما V_a من محلول مائي ممدد لحمض الإيثانويك CH_3COOH ، تركيزه المولي الابتدائي C_a بمحلول هيدروكسيد الصوديوم $(Na^+ + HO^-)$ تركيزه المولي C_b و حجمه V_b ، نعتبر V_{bE} هو حجم محلول هيدروكسيد الصوديوم اللازم للتكافؤ .

1- أكتب معادلة تفاعل المعايرة

2- ثم مثل جدول تقدم التفاعل المنمذج لهذه المعايرة .

3- عند إضافة حجم V_b من محلول هيدروكسيد الصوديوم :

أ- عبر بدلالة $\frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$ ، V_a ، C_a ، عن التقدم النهائي x_f في نهاية التفاعل .

ب- عبر بدلالة $\frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$ ، V_b ، C_b ، V_a ، C_a ، عن نسبة التقدم النهائي τ_f في الحالتين :

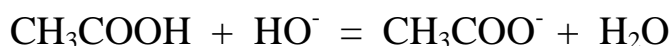
• الحالة التي يكون فيها $V_b < V_{bE}$ (قبل التكافؤ) .

• الحالة التي يكون فيها $V_b = V_{bE}$ (عند التكافؤ) .

4- عبر عن ثابت التوازن K لتفاعل المعايرة بدلالة الجداء الشاردي للماء K_e و ثابت الحموضة K_a للثنائية (CH_3COOH/CH_3COO^-) .

الأجوبة :

1- معادلة التفاعل :



2- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	$CH_3COOH + HO^- = CH_3COO^- + H_2O$			
ابتدائية	$x = 0$	$C_a V_a$	$C_b V_b$	0	زيادة
انتقالية	x	$C_a V_a - x$	$C_b V_b - x$	x	زيادة
نهائية	x_f	$C_a V_a - x_f$	$C_b V_b - x_f$	x_f	زيادة

3- أ- عبارة x_f بدلالة $\frac{[CH_3COOH]_f}{[CH_3COO^-]_f}$ ، V_a ، C_a :

اعتمادا على جدول التقدم :

$$[CH_3COOH]_f = \frac{C_a V_a - x_f}{V_S}$$

$$[CH_3COO^-]_f = \frac{x_f}{V_S}$$

بقسمة $[CH_3COOH]_f$ على $[CH_3COO^-]_f$ نجد :

$$\frac{[CH_3COOH]_f}{[CH_3COO^-]_f} = \frac{\frac{C_a V_a - x_f}{V_S}}{\frac{x_f}{V_S}} \rightarrow \frac{[CH_3COOH]_f}{[CH_3COO^-]_f} = \frac{C_a V_a - x_f}{x_f}$$

$$\frac{[CH_3COOH]_f}{[CH_3COO^-]_f} = \frac{C_a V_a}{x_f} - 1$$

$$\frac{C_a V_a}{x_f} = 1 + \frac{[CH_3COOH]_f}{[CH_3COO^-]_f} \rightarrow x_f = \frac{C_a V_a}{1 + \frac{[CH_3COOH]_f}{[CH_3COO^-]_f}}$$

ب- عبارة τ_f في الحالة التي يكون فيها $V_b < V_{bE}$:
في هذه الحالة (قبل التكافؤ) تحتفي كل شوارد HO^- المضافة في حين لا تختفي كليا كمية CH_3COOH ، أي أن HO^- هو متفاعل محدد ، لذا يكون اعتمادا على جدول تقدم تفاعل المعايرة :

$$C_b V_b - x_{max} = 0 \rightarrow x_{max} = C_b V_b$$

- وجدنا سابقا :

$$x_f = \frac{C_a V_a}{1 + \frac{[CH_3COOH]_f}{[CH_3COO^-]_f}}$$

و لدينا :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}}$$

و منه :

$$\tau_f = \frac{\frac{C_a V_a}{1 + \frac{[CH_3COOH]_f}{[CH_3COO^-]_f}}}{C_b V_b} \rightarrow \tau_f = \frac{C_a V_a}{C_b V_b (1 + \frac{[CH_3COOH]_f}{[CH_3COO^-]_f})}$$

• عبارة τ_f عند التكافؤ :

عند التكافؤ يمكن كتابة عبارة τ_f كما يلي :

$$\tau_{fE} = \frac{C_a V_a}{C_b V_{bE} (1 + \frac{[CH_3COOH]_f}{[CH_3COO^-]_f})}$$

عند التكافؤ يكون : $C_a V_a = C_b V_{bE}$ و منه يمكن كتابة :

$$\tau_{fE} = \frac{1}{1 + \frac{[CH_3COOH]_f}{[CH_3COO^-]_f}}$$

4- عبارة ثابت التوازن K بدلالة K_{a1} ، K_{a2} :

لدينا :

$$K = \frac{[CH_3COOH]_f}{[CH_3COO^-]_f [HO^-]_f}$$

نضرب و نقسم على $[H_3O^+]_f$:

$$K = \frac{[CH_3COOH]_f \cdot [H_3O^+]_f}{[CH_3COO^-]_f \cdot [H_3O^+]_f \cdot [HO^-]_f} \rightarrow K = \frac{[CH_3COOH]_f \cdot [H_3O^+]_f}{[CH_3COO^-]_f} \cdot \frac{1}{[H_3O^+]_f \cdot [HO^-]_f}$$

و حيث أن :

$$K_a(CH_3COOH/CH_3COO^-) = \frac{[CH_3COO^-]_f [H_3O^+]_f}{[CH_3COOH]_f}$$

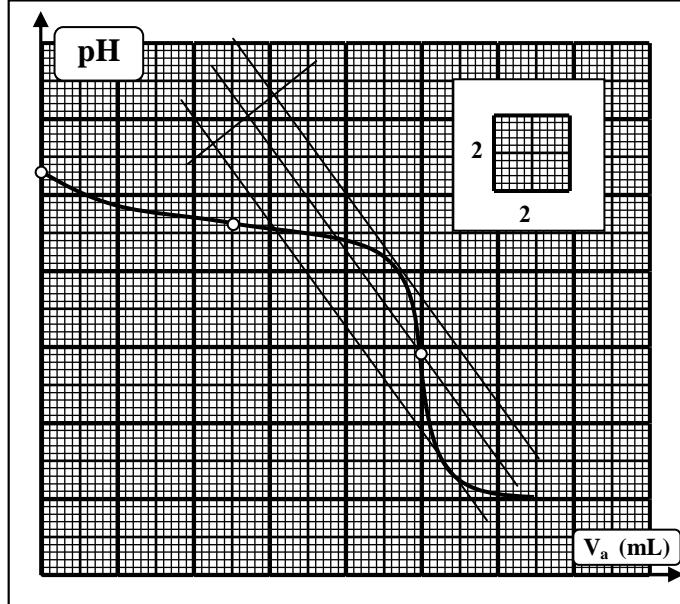
$$K_e = [H_3O^+]_f \cdot [HO^-]_f$$

يكون :

$$K = K_a \cdot \frac{1}{K_e} \rightarrow K = \frac{K_a}{K_e}$$

التمرين (7) :

نعاير عند الدرجة $25^\circ C$ حتما $V_b = 20 \text{ mL}$ من محلول مائي ممدد للنشادر NH_3 تركيزه المولي الابتدائي C_b بمحلول كلور الهيدروجين $(H_3O^+ + Cl^-)$ تركيزه المولي $C_a = 0.2 \text{ mol/L}$ و حجمه V_a . النتائج المتحصل عليها مكنت من رسم البيان $pH = f(V_b)$ (الشكل) .



1- أكتب معادلة تفاعل المعايرة .

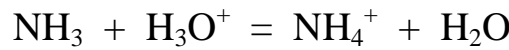
2- اعتمادا على البيان :

أ- حدد قيمة V_{aE} حجم محلول كلور الهيدروجين اللازم للتكافؤ .

ب- استنتج قيمة C_b التركيز المولي لمحلول النشادر المعاير .

ج- قبل وضع مسبار جهاز الـ pH- متر في البيشر ، لو نضيف إليه كمية مناسبة من الماء المقطر لجعل المسبار مغمورا بشكل ملائم ، هل إضافة الماء المقطر قبل وضع المسبار تؤثر قيمة V_{aE} ؟ اشرح .

- د- أحسب قيمة ثابت الحموضة K_a للثنائية (NH_4^+/NH_3) .
- 3- مثل جدول تقدم التفاعل المنمذج لهذه المعايرة .
- 4- أثبت أن : $\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 10^{pH - pK_a}$.
- 5- عند إضافة حجم $V_a = 6 \text{ mL}$ من محلول كلور الهيدروجين ، نجد pH المزيج يساوي 9 .
- أ- أحسب النسبة $\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$ ، ثم بين أي من الأساس NH_3 أو الحمض المرافق NH_4^+ يكون متغلب .
- ب- أحسب قيمة التقدم النهائي x_f ، علما أنه يمكن التعبير عنه بالعلاقة :
- $$x_f = \frac{C_b V_b}{1 + \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}}$$
- ج- أحسب قيمة التقدم الأعظمي x_{max} ، ثم استنتج قيمة أن تفاعل المعايرة تام .
- 6- أحسب ثابت التوازن K لتفاعل المعايرة ، ماذا تستنتج ؟ هل توافق هذه النتيجة استنتاجك في السؤال-5-ج .

الأجوبة :**1- معادلة تفاعل المعايرة :****2- أ- قيمة V_{aE} :**

من نقطة التكافؤ :

$$V_{aE} = 10 \text{ mL}$$

ب- التركيز C_b :

عند التكافؤ :

$$C_b V_b = C_a V_{aE} \rightarrow C_b = \frac{C_a V_{aE}}{V_b}$$

$$C_b = \frac{0.2 \cdot 0.01}{0.02} = 0.1 \text{ mol/L}$$

ج- تأثير إضافة الماء المقطر على قيمة V_{aE} :

عند التكافؤ :

$$C_b V_b = C_a V_{aE} \rightarrow V_{aE} = \frac{C_b V_b}{V_a}$$

- C_a هو تركيز المحلول المعاير الموجود في السحاحة و لا علاقة له بإضافة الماء المقطر .
- الجداء $C_b V_b$ يمثل كمية NH_3 المنحلة في المحلول و هي لا تتغير عند إضافة الماء المقطر رغم تغير C_b و V_b .
- إذن لا تتغير قيمة V_{aE} عند إضافة الماء المقطر في البشير قبل وضع مسبار الـ pH متر .

د- ثابت الحموضة K_a :

من نقطة نصف التكافؤ :

$$pK_a = pH_{E/2} = 9.2$$

$$K_a = 10^{-9.2} = 6.3 \cdot 10^{-10}$$

3- جدول تقدم المعايرة :

الحالة	التقدم	$\text{NH}_3 + \text{HO}^- = \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$			
ابتدائية	$x = 0$	$C_b V_b$	$C_a V_a$	0	زيادة
انتقالية	x	$C_b V_b - x$	$C_a V_a - x$	x	زيادة
نهائية	x_f	$C_b V_b - x_f$	$C_a V_a - x_f$	x_f	زيادة

4- إثبات أن $\frac{[\text{NH}_3]_f}{[\text{NH}_4^+]_f} = 10^{\text{pH} - \text{pKa}}$

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3]_f [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{NH}_4^+]_f}$$

$$\log K_a = \log \frac{[\text{NH}_3]_f}{[\text{NH}_4^+]_f} + \log [\text{H}_3\text{O}^+]_f$$

$$-\log K_a = -\log \frac{[\text{NH}_3]_f}{[\text{NH}_4^+]_f} - \log [\text{H}_3\text{O}^+]_f$$

$$\text{pKa} = -\log \frac{[\text{NH}_3]_f}{[\text{NH}_4^+]_f} + \text{pH}$$

$$\log \frac{[\text{NH}_3]_f}{[\text{NH}_4^+]_f} = \text{pH} - \text{pKa} \rightarrow \frac{[\text{NH}_3]_f}{[\text{NH}_4^+]_f} = 10^{\text{pH} - \text{pKa}}$$

5- أ- قيمة النسبة $\frac{[\text{NH}_3]_f}{[\text{NH}_4^+]_f}$ عند إضافة $V_a = 6 \text{ mL}$:

من البيان :

$$V_b = 6 \text{ mL} \rightarrow \text{pH} = 9$$

و لدينا :

$$\text{pKa}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9.2$$

و اعتمادا على العلاقة السابقة :

$$\frac{[\text{NH}_3]_f}{[\text{NH}_4^+]_f} = 10^{9-9.2} = 0.63$$

النوع الكيميائي المتغلب :

$$\frac{[\text{NH}_3]_f}{[\text{NH}_4^+]_f} = 0.63 < 1 \rightarrow [\text{NH}_3]_f < [\text{NH}_4^+]_f$$

إذن الحمض NH_4^+ مغلب على حمض المرافق NH_3 .

ب- قيمة x_f :

اعتمادا على العلاقة المعطاة :

$$x_f = \frac{0.1 \cdot 0.02}{1 + 0.63} = 1.23 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

ج- التقدم الأعظمي :

في هذه الحالة يكون H_3O^+ هو المتفاعل المحد و منه :

$$C_a V_a - x_{\max} = 0 \rightarrow c_{\max} = C_a V_a$$

ب- استنتاج أن تفاعل المعايرة تفاعل تام :

نحسب τ_f :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}}$$

$$\tau_f = \frac{1.23 \cdot 10^{-3}}{1.2 \cdot 10^{-3}} \approx 1$$

إذن تفاعل معايرة تام .

6- ثابت التوازن :

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+]_f}{[\text{NH}_3]_f [\text{H}_3\text{O}^+]_f} = \frac{1}{K_a (\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3)}$$

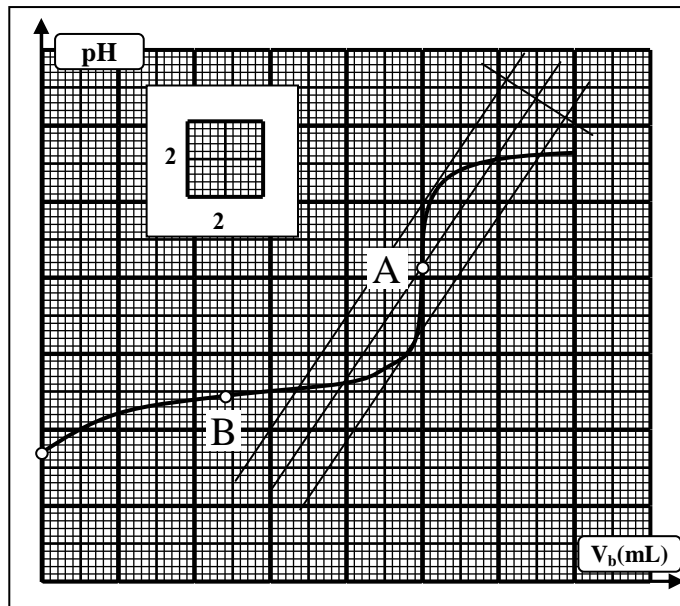
$$K = \frac{1}{6.3 \cdot 10^{-10}} = 1.6 \cdot 10^9$$

الاستنتاج :

نلاحظ : $K \gg 10^4$ ، نستنتج أن تفاعل المعايرة تام .

التمرين (8) :

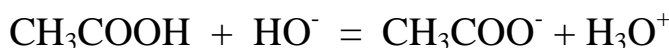
نعاير عند الدرجة 25°C حتما $V_a = 10 \text{ mL}$ من محلول مائي ممدد لحمض الإيثانويك CH_3COOH ، تركيزه المولي الابتدائي C_a بمحلول هيدروكسيد الصوديوم $(\text{Na}^+ + \text{HO}^-)$ تركيزه المولي $C_b = 10^{-2} \text{ mol/L}$ و حجمه V_b . النتائج المتحصل عليها مكن من رسم البيان $\text{pH} = f(V_b)$ (الشكل) .



- 1- أذكر البروتوكول التجريبي لتحقيق قياس الـ pH لمحلول .
- 2- أكتب معادلة التفاعل النمذج للمعايرة .
- 3- كيف تسمى كل من النقطتين A ، B ، أذكر مميزات كل نقطة .
- 4- اعتمادا على البيان :
أ- احسب التركيز C_a لمحلول حمض الايثانويك CH_3COOH المعايير .
ب- عين قيمة الـ pKa و قيمة الـ Ka للثنائية $(CH_3COOH_{(aq)}/CH_3COO^{-}_{(aq)})$.
ج- بين أن حمض الإيثانويك ضعيف .
- د- ما هو حجم محلول هيدروكسيد الصوديوم المضاف عندما يكون $\frac{[CH_3COO^{-}]}{[CH_3COOH]} = 1$.
- 5- عند إضافة $V_b = 6 \text{ mL}$ نجد pH المزيج هو 5 :
أ- عبر عن النسبة $\frac{[CH_3COO^{-}]}{[CH_3COOH]}$ بدلالة pH و pKa ، ثم أحسبها .
ب- مثل جدول تقدم التفاعل النمذج للمعايرة .
ج- عبر عن النسبة السابقة بدلالة x_f ، ثم استنتج قيمة x_f عند إضافة $V_b = 6 \text{ mL}$.
د- أحسب النسبة النهائية للتقدم τ_f ، ماذا تستنتج ؟
- 6- تحقق من نتيجة السؤال 5-ج بحساب ثابت التوازن K .

الأجوبة :

- 1- البروتوكول التجريبي للمعايرة :
- نملاً السحاحة بمحلول هيدروكسيد الصوديوم و ضبط مستوى المحلول عند التدريجة صفر .
- نسحب باستعمال ماصة عيارية حجماً V_0 من محلول النشادر و نضعه في بيشر الذي يوضع بدوره فوق مخلوط مغناطيسي .
- نعاير الـ pH متر باستعمال محلولين موقيين مختلفين على الأقل لهما pH معلوم .
- نغسل جيداً مسبار الـ pH متر بالماء المقطر و نجففه ، ثم نغمره بخذر في البيشر الذي يحتوي على محلول حمض الإيثانويك (نغمره شاقولياً دون لمس القطعة المغناطيسية الخاصة بالمخلوط) .
- نشغل المخلوط المغناطيسي و نبدأ في إضافة حجوم مختلفة من محلول هيدروكسيد الصوديوم الموجود في السحاحة .
- نقيس في كل إضافة قيمة pH الوسط التفاعلي (المزيج) و ندون النتائج في جدول يمكن من خلاله رسم المنحنى $pH = f(V_2)$.
- 2- معادلة التفاعل :



- 3- اسم و مميزات النقطتين A و B :
- النقطة A تسمى نقطة التكافؤ و عندها تتفاعل كل كمية CH_3COOH التي نحن بصدد معايرتها مع كل كمية HO^{-} الموجودة في محلول هيدروكسيد الصوديوم المضاف عند التكافؤ ، أي تفاعل المعايرة عند التكافؤ يكون في نسب ستوكيومترية .
- النقطة B تسمى نقطة التكافؤ و عندها تتفاعل نصف كمية CH_3COOH الابتدائية في محلول حمض الايثانويك المعايير .

4- أ- التركيز C_a للمحلول CH_3COOH :
عند التكافؤ :

$$C_a V_a = C_b V_{bE} \rightarrow C_a = \frac{C_b V_b}{V_a}$$

من البيان من نقطة التكافؤ $V_{bE} = 10 \text{ mL}$ و منه :

$$C_a = \frac{10^{-2} \cdot 0.01}{0.01} = 10^{-2} \text{ mol/L}$$

ب- قيمة الـ K_a :

من نقطة نصف التكافؤ :

$$pK_a = pH_{1/2} = 4.8$$

و منه :

$$K_a = 10^{-4.8} = 1.58 \cdot 10^{-5}$$

ج- اثبات أن حمض الايثانويك ضعيف :

$$\tau_f = \frac{[H_3O^+]_f}{C_a}$$

من البيان قبل المعايرة ($V_b = 0$) يكون pH محلول حمض الإيثانويك هو 3.4 و منه يكون في هذا المحلول :

$$[H_3O^+]_f = 10^{-3.4} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

وجدنا سابقا $C_a = 10^{-2} \text{ mol/L}$ و منه :

$$\tau_f = \frac{4 \cdot 10^{-4}}{10^{-2}} = 4 \cdot 10^{-2} \quad (4\%)$$

نلاحظ : $\tau_f < 1$ و منه انحلال حمض الايثانويك في الماء غير تام و بالتالي فهو حمض ضعيف .

د- حجم محلول NaOH المضاف عندما يكون $\frac{[CH_3COO^-]_f}{[CH_3COOH]_f}$ بدلالة pH و pK_a :

في هذه الحالة تكون المعايرة بلغت نقطة نصف التكافؤ و عندها يكون :

$$V_b = \frac{V_{bE}}{2} = \frac{10 \text{ mL}}{2} = 5 \text{ mL}$$

5- أ- عبارة $\frac{[CH_3COO^-]_f}{[CH_3COOH]_f}$ بدلالة pH و pK_a :

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]_f [H_3O^+]_f}{[CH_3COOH]_f}$$

$$\log K_a = \log \frac{[CH_3COO^-]_f}{[CH_3COOH]_f} + \log [H_3O^+]_f$$

$$-\log K_a = -\log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f} - \log [\text{H}_3\text{O}^+]_f$$

$$\text{pKa} = -\log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f} + \text{pH}$$

$$\log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f} = \text{pH} - \text{pKa} \rightarrow \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f} = 10^{\text{pH} - \text{pKa}}$$

• قيمة $\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f}$ عند إضافة 6 mL : $V_b = 6 \text{ mL}$ من البيان لدينا :

- $V_b = 6 \text{ mL} \rightarrow \text{pH} = 5$
- $\text{pKa} = 4.8$

و منه :

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f} = 10^{5-4.8} = 1.58$$

ب- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HO}^- = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$			
ابتدائية	$x = 0$	$C_a V_a$	$C_b V_b$	0	زيادة
انتقالية	x	$C_a V_a - x$	$C_b V_b - x$	x	زيادة
نهائية	x_f	$C_a V_a - x_f$	$C_b V_b - x_f$	x_f	زيادة

ج- عبارة $\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f}$ بدلالة x_f :
اعتمادا على جدول التقدم :

- $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f = \frac{x_f}{V_S}$
- $[\text{CH}_3\text{COOH}]_f = \frac{C_a V_a - x_f}{V_S}$

بقسمة $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f$ على $[\text{CH}_3\text{COOH}]_f$:

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f} = \frac{\frac{x_f}{V_S}}{\frac{C_a V_a - x_f}{V_S}} \rightarrow \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f} = \frac{x_f}{C_a V_a - x_f}$$

- قيمة x_f عند إضافة $V_b = 6 \text{ mL}$:
وجدنا سابقا :

$$V_b = 6 \text{ mL} \rightarrow \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f} = 1.58$$

و من خلال العلاقة السابقة نكتب :

$$1.58 = \frac{x_f}{(10^{-2} \cdot 10^{-2}) - x_f}$$

$$1.58 = \frac{x_f}{10^{-4} - x_f} \rightarrow 1.58 \cdot 10^{-4} - 1.58 x_f = x_f$$

$$1.58 \cdot 10^{-4} = 2.58 x_f \rightarrow x_f = \frac{1.58 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{2.58} = 6.12 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

د- التقدم النهائي τ_f :

في هذه الحالة يكون HO^- هو المتفاعل المحد و عليه يمكن كتابة اعتمادا على جدول التقدم :

$$C_b V_b - x_{\max} = 0 \rightarrow x_{\max} = C_b V_b$$

$$x_{\max} = 10^{-2} \cdot 6 \cdot 10^{-3} = 6 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

لدينا :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}}$$

$$\tau_f = \frac{6.12 \cdot 10^{-5}}{6 \cdot 10^{-5}} \approx 1$$

نستنتج أن تفاعل المعايرة تام .

6- حساب ثابت التوازن :
لدينا :

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f [\text{HO}^-]_f}$$

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_f \cdot [\text{HO}^-]_f} \rightarrow K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f} \cdot \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]_f \cdot [\text{HO}^-]_f}$$

و منه :

$$K = K_a \cdot \frac{1}{K_e} \rightarrow K = \frac{K_a}{K_e}$$

لدينا :

- $K_a = 1.58 \cdot 10^{-5}$
- $K_e = 10^{-4}$

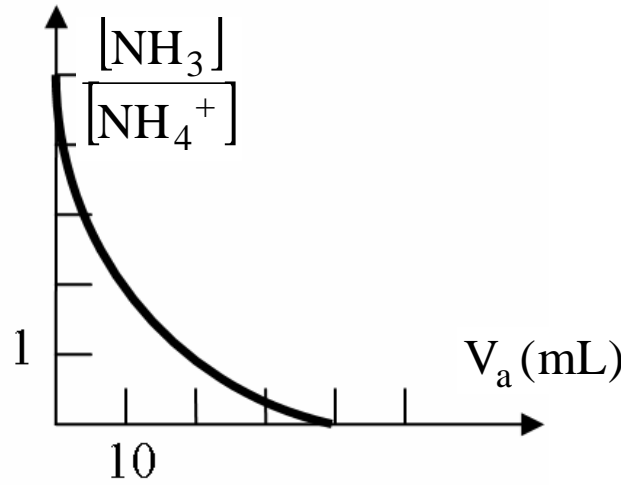
و منه :

$$K = \frac{1.58 \cdot 10^{-5}}{10^{-14}} = 1.58 \cdot 10^9$$

نلاحظ : $K \gg 10^4$ ، نستنتج أن تفاعل المعايرة تام ، و هذا يتفق مع النتيجة السابقة .

التمرين (9) :

نحضر عند الدرجة 25°C محلول مائيا للنشادر (NH_3) حجمه $V_b = 20 \text{ mL}$ و تركيزه المولي C_b ، ثم نضيف له تدريجيا محلول حمض كلور الهيدروجين تركيزه المولي $C_a = 10^{-2} \text{ mol/L}$ مع بعض قطرات من الهيلياليتين ، يتغير لون الكاشف بعد سكب حجم V_{aE} من المحلول الحمضي ، (الشكل-1) المقابل يمثل تغيرات النسبة بين التركيز المولي لمحلول النشادر المتبقي $[\text{NH}_3]$ و التركيز المولي لحمضه المرافق $[\text{NH}_4^+]$ بدلالة حجم المحلول الحمضي المضاف V_a .



1- أوجد :

أ- حجم المحلول الحمضي V_{aE} اللازم للتكافؤ .

ب التركيز المولي الابتدائي C_b لمحلول النشادر .

2- استنتج من الشكل المعطى قيمة الـ Pka للثنائية $(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3)$ ، علما أن pH محلول النشادر قبل المعايرة هو 9.9 .

الأجوبة :

1- أ- حجم المحلول الحمضي المضاف :

طريقة أولى :

عند التكافؤ تتفاعل كل كمية NH_3 و عليه يكون :

$$[\text{NH}_3] \approx 0 \rightarrow \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 0$$

بالاسقاط في البيان نجد : $V_{aE} = 40 \text{ mL}$

طريقة ثانية :

- عند نصف التكافؤ :

$$[\text{NH}_3] = [\text{NH}_4^+] \rightarrow \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 1$$

- كما يكون الحجم المضاف من محلول كلور الهيدروجين مساوي لنصف الحجم المضاف عند التكافؤ ، أي :

$$V_a = \frac{V_{aE}}{2}$$

بعبارة أخرى :

$$V_a = \frac{V_{aE}}{2} \rightarrow \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 1$$

بالإسقاط في البيان نجد :

$$\frac{V_{aE}}{2} = 20 \text{ mL} \rightarrow V_{aE} = 40 \text{ mL}$$

ب- التركيز المولي C_b الابتدائي لمحلول النشادر :
عند التكافؤ :

$$C_b V_b = C_a V_{aE} \rightarrow C_b = \frac{C_a V_{aE}}{V_b}$$

$$C_b = \frac{10^{-2} \cdot 40 \cdot 10^{-3}}{20 \cdot 10^{-3}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

2- قيمة الـ pK_a :
لدينا :

$$pH = pK_a + \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} \rightarrow pK_a = pH - \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$$

قبل المعايرة ($V_a = 0$) لدينا من معطيات التمرين : $pH = 9.9$ و من البيان يكون قبل المعايرة $\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 5$ ،
بالتعويض في العلاقة السابقة نجد :

$$pK_a = 9.9 - \log 5 = 9.2$$

التمرين (10) :

1- عينة مخبرية S_0 لمحلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه المولي C_0 تحمل المعلومات التالية :

$$P = 20 \% , d = 1.3 , M = 40 \text{ g/mol}$$

حيث : M هي كتلة المولية لهيدروكسيد الصوديوم .

d كثافة المحلول .

P هي النسبة الكتلية للمحلول ، تمثل كتلة هيدروكسيد الصوديوم المنحلة في 100g من محلول العينة المخبرية .

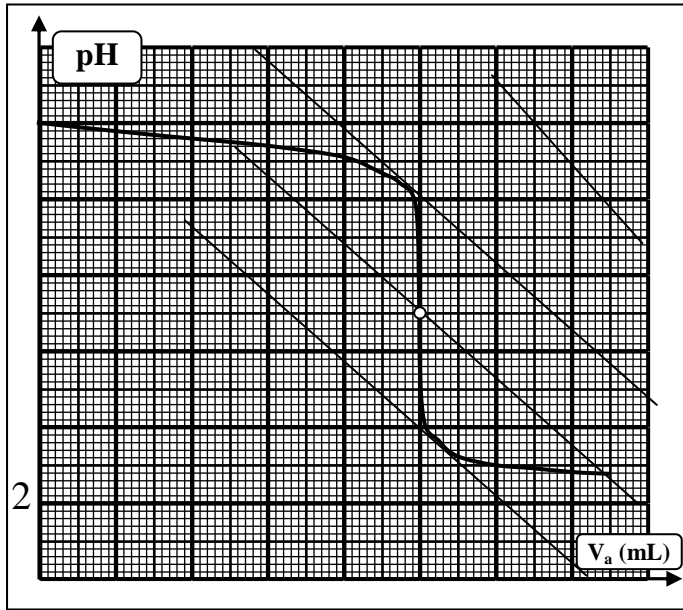
أ- أثبت أن النسبة الكتلية P يعبر عنها بدلالة C_0 ، M ، d بالعلاقة :

$$P = \frac{MC_0}{10d}$$

علما أن الكتلة الحجمية للماء : $\rho(H_2O) = 1000 \text{ g/L}$.

ب- أحسب قيمة C_0 .

ج- ما هو حجم محلول حمض كلور الهيدروجين الذي تركيزه المولي $C_a = 0.1 \text{ mol/L}$ اللازم لمعايرة حجم $V_0 = 10 \text{ mL}$ من العينة المخبرية . هل يمكن تحقيق هذه المعايرة بسهولة ؟ علل .



2- نحضر عند الدرجة 25°C محلولاً S بتمديد الحجم بواسطة ماصة عيارية $V_b = 10 \text{ mL}$ من العينة المخبرية 650 مرة ، نأخذ الممدد و نعايره بمحلول كلور الهيدروجين تركيزه المولي $C_a = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ ، الدراسة التجريبية لهذه المعايرة أعطت البيان التالي :

- أ- أكتب المعادلة النمذجة للتحويل الحادث أثناء المعايرة .
- ب- كيف نضع مسبار الـ pH - متر حتى يكون مغموراً بشكل ملائم ؟ لماذا ؟
- ج- ما هي قيمة pH الوسط التفاعلي عند التكافؤ .
- د- اعتماداً على البيان بين أن هيدروكسيد الصوديوم هو أساس قوي .
- هـ- أحسب الحجم المضاف عند التكافؤ V_{aE} ، ثم حدد سلم الرسم على محور V_2 .

الأجوبة :

$$\underline{P} = \frac{M \cdot C_0}{10d} \quad \underline{\text{أثبت}} \quad \underline{P}$$

- من تعريف النسبة الكتلية يمكن كتابة :

$$\begin{cases} 100 \text{ g } (S_0) \rightarrow P\% \text{ g } (\text{NaOH}) \\ m(S_0) \text{ g} \rightarrow m(\text{NaOH}) \text{ g} \end{cases}$$

ومنه :

$$P = \frac{m(\text{NaOH})}{m(S_0)} \cdot 100$$

- إذا كانت $\rho(S_0)$ هي الكتلة الحجمية لمحلول هيدروكسيد الصوديوم نكتب :

$$\rho(S_0) = \frac{m(S_0)}{V_S} \rightarrow m(S_0) = \rho(S_0) \cdot V_S$$

- إذا كان C_m هو التركيز الكتلي لمحلول هيدروكسيد الصوديوم نكتب :

$$C_m = \frac{m(\text{NaOH})}{V_S} \rightarrow m(\text{NaOH}) = C_m \cdot V_S$$

و منه تصبح عبارة P كما يلي :

$$P = \frac{C_m \cdot V_S}{\rho \cdot V_S} \cdot 100 \rightarrow P = \frac{100 \cdot C_m}{\rho}$$

لدينا :

$$\bullet C_m = M \cdot C_0$$

$$\bullet d = \frac{\rho(S_0)}{\rho(H_2O)} \rightarrow \rho = d \cdot \rho(H_2O) = d \cdot 1000 \rightarrow \rho = 1000d$$

و منه يصبح :

$$P = \frac{100.M.C_0}{1000.d} \rightarrow P = \frac{M.C_0}{10.d}$$

ب- قيمة C_0 :
من العلاقة السابقة لدينا :

$$C_0 = \frac{10.d.P}{M}$$

$$C_0 = \frac{10.1.3.20}{40} = 6.5 \text{ mol/L}$$

ج- حجم محلول حمض كلور الهيدروجين اللازم للتكافؤ :
عند التكافؤ :

$$C_0 V_0 = C_a V_{aE} \rightarrow V_{aE} = \frac{C_0 V_0}{C_a}$$

$$V_{aE} = \frac{6.5 . 0.01}{0.10} = 0.650 \text{ L} = 650 \text{ mL}$$

نلاحظ أن حجم المحلول الحمضي اللازم للمعايرة كبير جدا مقارنة مع الحجم الذي يمكن أن تحتويه السحاحة ، إذن لا يمكن تحقيق المعايرة بسهولة .

2-أ- معادلة التفاعل المنمذج للمعايرة :



ب- حتى يكون المسبار مغمور بشكل ملائم في البيشر يجب أن يوضع بشكل عموديا بعيدا عن سطح البيشر و ذلك لتجنب إتلافه بسبب ارتجاج الوعاء إذا كان موضوع فوق المرج ، أو بسبب ملامسته للقطعة المغناطيسية في حالة استعمال المخلاط المغناطيسي .

ج- قيمة الـ pH عند التكافؤ :

المعايرة بين حمض قوي و أساس قوي ، و عليه فالمزيج عند التكافؤ يكون معتدل أي : pH = 7 .

د- إثبات أن هيدروكسيد الصوديوم هو أساس قوي :

بما أن العينة مددت 650 مرة يكون تركيز المحلول الممدد و هو المحلول الذي قمنا بمعايرته هو :

$$C_b = \frac{C_0}{650} = \frac{6.5}{650} = 10^{-2} \text{ mol/L}$$

- قبل المعايرة الوسط التفاعلي جزء من المحلول الممدد (S) ذو التركيز C_b ، و من البيان قبل المعايرة ($V_a = 0$) يكون : pH = 12 ، إذن محلول هيدروكسيد الصوديوم الممدد هو pH = 2 و منه :

$$[H_3O^+]_f = 10^{-2} \text{ mol/L} \rightarrow [HO^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]_f} = \frac{10^{-14}}{10^{-12}} \rightarrow [HO^-] = 10^{-2} \text{ mol/L}$$

نلاحظ أن : $[HO^-] = C_b$ إذن محلول هيدروكسيد الصوديوم هو أساس قوي .

هـ- الحجم المضاف عند التكافؤ V_{aE} :
عن التكافؤ :

$$C_b V_b = C_a V_{aE} \rightarrow V_{aE} = \frac{C_b V_b}{C_a}$$

$$V_{aE} = \frac{10^{-2} \cdot 0.01}{5 \cdot 10^{-3}} = 0.02 \text{ L} = 20 \text{ mL}$$

سلم الرسم :

الحجم $V_{aE} = 20 \text{ mL}$ يقابل في الورقة الميليمترية قيمة : 5 cm و عليه :

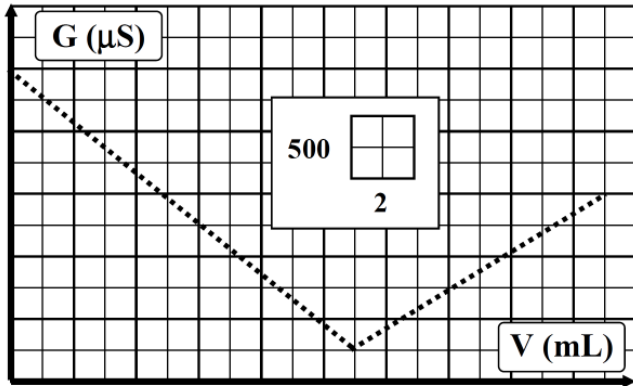
$$\begin{cases} 20 \text{ mL} \rightarrow 5 \text{ cm} \\ x \text{ mL} \rightarrow 1 \text{ cm} \end{cases}$$

$$\text{إذن : } x = \frac{20.1}{5} = 4 \text{ mL} \text{ و منه سلم الرسم هو : } 1 \text{ cm} \rightarrow 4 \text{ mL}$$

التمرين (11) :

توجد في مخبر الثانوية قارورة لحمض كلور الهيدروجين المركز A_0 مكتوب عليها $P = 34\%$ ، الكتلة الحجمية $\rho = 1180 \text{ g/L}$ هي A_0 . النسبة المئوية الكتلية للحمض تعني كتلة الحمض المنحلة في 100 g من هذا المحلول . من أجل التحقق من الكتابة $P = 34\%$ ، نقوم بما يلي :

- المرحلة الأولى : نمدد عينة من المحلول A_0 100 مرة فنحصل على محلول A_1 تركيزه C_1 .
- المرحلة الثانية : نأخذ من المحلول A_1 : $V_1 = 10 \text{ mL}$ و نعايره بمحلول الصود تركيزه $C_b = 0.1 \text{ mol/L}$. و بمتابعة تطور الناقلية G للمحلول نحصل على المنحني التالي :



- 1- اكتب معادلة التفاعل النمذج للمعايرة .
- 2- حدد اعتمادا على المنحني $G = f(V)$ التركيز المولي C_1 لمحلول حمض كلور الهيدروجين الممدد .
- 3 - استنتج التركيز المولي C_0 و التركيز الكتلي C_{m0} لمحلول حمض كلور الماء المركز A_0 .
- 4- ما هي كتلة 1L من محلول A_0 .
- 5- ما هي كتلة كلور الهيدروجين HCl المنحل في 1L من المحلول A_0 ؟
- 6- أحسب النسبة الكتلية للمحلول A_0 ، هل تتوافق مع الكتابة الموجودة على القارورة ؟
- 7- من بين الكواشف التي تضمنها الجدول التالي ما هو أنسب كاشف لهذه المعايرة ؟ مع التعليل .

الكاشف	أزرق البروموتيمول	الفينول فتالين	أحمر الميثيل
PH مجال تغير لونه	6.2 – 7.6	8.2 – 9.5	4.2 – 6.0

يعطى : $M(\text{Cl}) = 35.5 \text{ g/mol}$ ، $M(\text{H}) = 1 \text{ g/mol}$.

الأجوبة :

2- أ- معادلة المعايرة :

ب- التركيز C_1 لمحلول HCl الممدد :

اعتمادا على معادلة المعايرة يكون عند التكافؤ :

$$C_1 V_1 = C_b V_{bE} \rightarrow C_1 = \frac{C_b V_{bE}}{V_1}$$

- عند التكافؤ تبلغ الناقلية قيمة حدية و منه من خلال البيان $G = f(t)$ يكون : $V_{bE} = 11 \text{ mL}$. إذن :

$$C_1 = \frac{0.1.11.10^{-3}}{10.10^{-3}} = 0.11 \text{ mol/L}$$

ج- التركيز المولي C_0 و الكتلي C_{m0} لمحلول HCl قبل التمديد :
المحلول مخفف 100 مرة و عليه :

$$C_1 = \frac{C_0}{100} \rightarrow C_0 = 100 C_1 = 100.0.11 = 11 \text{ mol/L}$$

$$C_{m0} = M(\text{HCl}) \cdot C_0$$

$$\blacksquare M(\text{HCl}) = 1 + 35.5 = 36.5 \text{ g/mol}$$

$$\blacksquare C_{m0} = 36.5 \cdot 11 = 401.5 \text{ g/L}$$

د- كتلة 1L من A_0 :

$$\rho = \frac{m}{V} \rightarrow m = \rho V \rightarrow m = 1180 \cdot 1 = 1180 \text{ g}$$

هـ- كتلة HCl المنحل في 1L من A_0 :

$$C_m = \frac{m'}{V} \rightarrow m' = C_m V$$

$$m' = 401.5 \cdot 1 = 401.5 \text{ g}$$

و- النسبة الكتلية لـ A_0 :

يمكن القول أن 1180 g من المحلول A_0 توجد به 401.5 g من HCl منحل ، و من تعريف النسبة الكتلية يكون :

$$\begin{cases} 1180 \text{ g} \rightarrow 4150 \\ 100 \text{ g} \rightarrow P \end{cases} \rightarrow P = \frac{100.401.5}{1180} = 34\%$$

و هي توافق الكتابة المتواجدة على القارورة .

ي- الكاشف المناسب للمعايرة :

كون أن تفاعل المعايرة حادث بين حمض قوي و أساس قوي يكون $\text{pH} = 7$ عند التكافؤ و منه و من خلال الجدول المعطى يكون الكاشف المناسب لهذه المعايرة هو أزرق البروموتيمول .

تمارين مقترحة

التمرين (12): (بكالوريا 2011 - رياضيات) (الحل المفصل : تمرين مقترح 09 على الموقع)

عينة مخبرية S_0 لمحلول هيدروكسيد الصوديوم تحمل المعلومات التالية : $d = 1.3$ و 27%

1- أ- بين بالحساب أن التركيز المولي للمحلول يقارب $C_0 = 8.8 \text{ mol.L}^{-1}$.

ب- ما هو حجم محلول حمض كلور الهيدروجين الذي تركيزه المولي $C_a = 0.10 \text{ mol.L}^{-1}$ اللازم لمعايرة $V_0 = 10 \text{ mL}$ من العينة المخبرية .

ج- هل يمكن تحقيق هذه المعايرة بسهولة ؟ علل .

2- نحضر محلولاً S بتمديد العينة المخبرية 50 مرة . صف البروتوكول التجريبي الذي يسمح بتحضير 500 mL من المحلول S .

3- نأخذ بواسطة ماصة حجماً

$V_b = 10.0 \text{ mL}$ من المحلول S ، نضع

مسبار جهاز الـ pH- متر في البيشر

و نضيف إليه كمية مناسبة من الماء المقطر

تجعل المسبار مغموراً بشكل ملائم . نقيس

قيمة الـ pH ، بعدها نسكب بواسطة سحاحة

حجماً من المحلول الحمضي ثم نعيد قياس

الـ pH .

نكرر العملية ، مما يسمح لنا برسم المنحنى

البياني (الشكل-4) .

أ- كيف نضع مسبار الـ pH- متر حتى يكون

مغموراً بشكل ملائم ؟ لماذا ؟

ب- أكتب المعادلة المنمذجة للتحويل الحادث أثناء المعايرة .

ج- عين الإحداثيين (V_{aE}, pH_E) لنقطة التكافؤ E مع ذكر الطريقة المتبعة .

د- استنتج التركيز المولي للعينة المخبرية .

$$M(\text{Na}) = 23 \text{ g.mol}^{-1} ; M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1} ; M(\text{H}) = 1 \text{ g.mol}^{-1}$$

أجوبة مختصرة :

$$V_{aE} = \frac{C_0 V_0}{C_a} = 0.880 \text{ L} = 880 \text{ mL} \quad (\text{ب} , C_0 = \frac{10 \cdot d \cdot P}{M} = 8.8 \text{ mol/L} \quad (\text{أ} - 1)$$

(ج) لا يمكن تحقيق المعايرة بسهولة لأن حجم المحلول الحمضي اللازم للمعايرة كبير جداً مقارنة مع الحجم الذي يمكن أن تحتويه السحاحة .

(2) نأخذ بواسطة ماصة 100 mL ، الحجم $V_0 = 10 \text{ mL}$ من العينة المخبرية و نضعها في الحويلة العيارية 500 mL ثم نكمل الحجم بالماء المقطر إلى الخط العياري (التدريجة 500) ، بعدها نرج المحلول حتى يتجانس أو نخلطه بقضيب زجاجي .

3- (أ) حتى يكون المسبار مغمور بشكل ملائم في البيشر يجب أن يوضع عمودياً و ذلك لتجنب إتلافه من طرف المخلاط المغناطيسي أو اصطدامه بالوعاء بسبب ارتجاج الوعاء إذا كان موضوع فوق المرج .

(ب) $(V_{aE} = 17.6 \text{ mL} , \text{pH} = 7)$ ، $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + \text{HO}^-_{(aq)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$.

(د) نحسب أولا التركيز المولي للمحلول الممدد فنجد : $C_b = \frac{C_a V_{aE}}{V_b} = 0.176 \text{ mol/L}$ و من ثم نحسب تركيز

العينة المخبرية فنجد : $C_0 = 50 C_b = 8.8 \text{ mol/L}$

التمرين (13): (بكالوريا 2013 - علوم تجريبية) (الحل المفصل : تمرين مقترح 10 على الموقع)

نحضر محلول (S) لحمض الإيثانويك CH_3COOH حجمه V ، تركيزه المولي : $C = 1.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ ، نقيس الناقلية الكهربائية النوعية σ للمحلول (S) في درجة حرارة 25°C فكانت : $\sigma = 16.0 \text{ mS.m}^{-1}$.

1- أكتب معادلة التفاعل المنمنجة لانحلال حمض الإيثانويك في الماء .

2- جد عبارة $[H_3O^+]_{(aq)}_f$ في المحلول (S) بدلالة σ ، $\lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ ، $\lambda(\text{H}_3\text{O}^+)$ ، حيث : λ الناقلية النوعية المولية الشاردية ، ثم أحسبه .

3- بين أن قيمة الـ pH للمحلول هي 3.4 .

4- نعاير حجما V_a من المحلول السابق (S) بواسطة محلول هيدروكسيد البوتاسيوم $(K^+_{(aq)} + \text{HO}^-_{(aq)})$ تركيزه المولي : $C_b = 2.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$.

قبل عملية المعايرة ، كانت النسبة : $\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)}]} = 41.43 \cdot 10^{-3}$ ، و أثناء المعايرة عند إضافة

$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)}]} = 1$ ، أصبحت النسبة $V_b = 10 \text{ mL}$

أ- استنتج قيمة K_a ثابت الحموضة للثنائية $(\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)}/\text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)})$.

ب- احسب قيمة V_a .

المعطيات : $\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) = 35.0 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$ ، $\lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4.1 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$.

أجوبة مختصرة :

(1) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

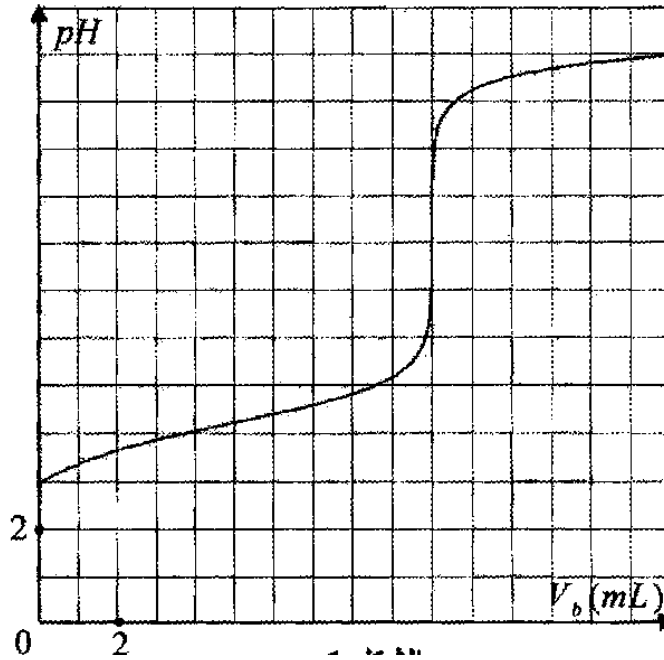
(2) $[H_3O^+]_f = 0.41 \text{ mol/m}^3 = 4.10 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ ، $[H_3O^+]_f = \frac{\sigma}{\lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-) + \lambda(\text{H}_3\text{O}^+)}$

(4- أ) $V_a = \frac{C_b V_{bE}}{C_a} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 4 \text{ mL}$ (ب ، $K_a = 1.70 \cdot 10^{-5}$)

التمرين (14): (بكالوريا 2010 - علوم تجريبية) (الحل المفصل : تمرين مقترح 11 على الموقع)

يتكون مشروب غازي من غاز ثنائي أكسيد الكربون CO_2 منحل في الماء و السكر و حمض البنزويك ذو الصيغة $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$. يريد أحد التلاميذ إجراء عملية معايرة لمعرفة التركيز المولي C_a للحمض في هذا المشروب ، و لأجل ذلك يأخذ منه حجما قدره $V_a = 50 \text{ mL}$ بعد إزالة غاز CO_2 عن طريق رجحه جيدا و يضعه في بيشر ثم يعايره بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم $(\text{Na}^+_{(aq)} + \text{HO}^-_{(aq)})$ ذي التركيز المولي $C_b = 1.0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

1- من أجل كل حجم V_b لهيدروكسيد الصوديوم المضاف يسجل التلميذ في كل مرة pH المحلول عند الدرجة 25°C باستعمال مقياس pH متر فتمكن من رسم المنحنى البياني $\text{pH} = f(V_b)$ (الشكل) .



باعتبار حمض البنزويك الحمض الوحيد في المشروب الغازي .
أ- أكتب المعادلة الكيميائية المعبرة عن التفاعل المنمذج للتحويل الكيميائي الحاصل خلال المعايرة .
ب- حدد بيانيا إحداثيي نقطة التكافؤ E .

ج- استنتج التركيز المولي C_a لحمض البنزويك .

2- من أجل حجم $V_b = 10.0 \text{ mL}$ لهيدروكسيد الصوديوم المضاف :

أ- أنشئ جدولا لتقدم التفاعل .

ب- أوجد كمية مادة كل من شوارد الهيدرونيوم ($\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$) و جزيئات البنزويك المتبقية في الوسط التفاعلي مستعينا بجدول التقدم .

3- ما هو الكاشف المناسب لمعرفة نقطة التكافؤ من بين الكواشف المذكورة في الجدول أدناه مع التعليل .

اسم الكاشف	pH مجال التغير اللوني
أحمر الميثيل	6,2 - 4,2
أزرق للبروموثيمول	7,6 - 6,0
الفينول فتالين	10,0 - 8,0

أجوبة مختصرة :

1- أ) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})} = \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ (ب) ($\text{pH} = 8$, $V_b = 10 \text{ mL}$) .

$$C_a = \frac{C_b V_{bE}}{V_a} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} \quad (\rightarrow)$$

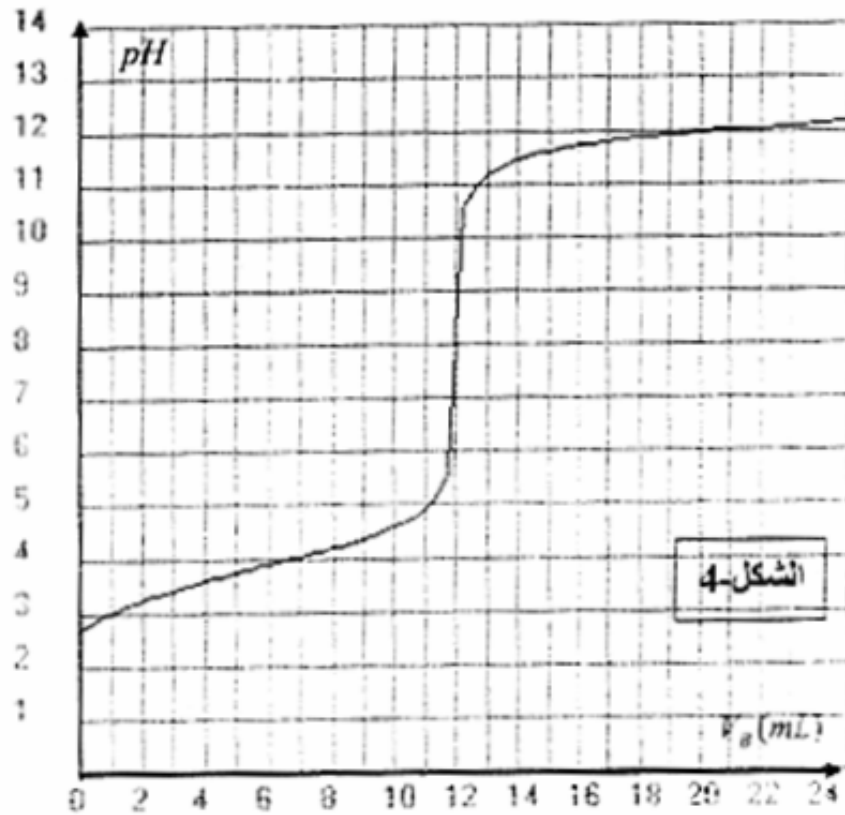
2- أ) جدول التقدم :

الحالة	التقدم	$C_6H_5COOH + HO^- = C_6H_5COO^- + H_2O$			
ابتدائية	$x = 0$	10^{-3}	10^{-3}	0	0
انتقالية	x	$10^{-3} - x$	$10^{-3} - x$	x	x
تكافؤ	x_E	$10^{-3} - x_E$	$10^{-3} - x_E$	x_E	x_E

(ب) $n_E(H_3O^+) = [H_3O^+]_E (V_a + V_{bE}) = 6.10^{-6} \text{ mol}$ ، عند التكافؤ يكون تفاعل المعايرة في الشروط الستوكيومترية لذا يكون : $n_E(C_6H_5COOH) = 0$.
(3) الكاشف المناسب هو الفينول فتالين لأن مجال تغير لونه يتضمن قيمة الـ pH عن التكافؤ .

التمرين (15) : (بكالوريا 2008 - علوم تجريبية) (الحل المفصل : تمرين مقترح 17 على الموقع)

يحتوي الحليب على حمض اللاكتيك (حمض اللبن) الذي تزداد كميته عندما لا تحترم شروط الحفظ ، و يكون الحليب غير صالح للاستهلاك إذا زاد تركيز حمض اللاكتيك فيه عن $2.4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
الصيغة الكيميائية لحمض اللاكتيك هي $(CH_3-CHOH-COOH)$ و نرمز لها اختصارا (HA) .
أثناء حصة الأعمال المخبرية ، طلب الأستاذ من تلميذين تحقيق معايرة عينة من حليب قصد معرفة مدى صلاحيته .
التجربة الأولى : أخذ التلميذ الأول حجما 20 mL من الحليب و عايره بمحلول هيدروكسيد الصوديوم (محلول الصود) تركيزه المولي $C_B = 5.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ متتبعًا تغيرات pH المزيج بواسطة pH متر ، فتحصل على المنحنى الممثل في الشكل المقابل .



التجربة الثانية : أخذ التلميذ الثاني حجما و مدده بالماء المقطر إلى أن أصبح حجمه 200mL ثم عاير المحلول الناتج بمحلول الصود السابق مستعملا كاشفا ملونا مناسباً ، فلاحظ أن لون الكاشف يتغير عند إضافة حجم من الصود قدره $V_B = 12.9 \text{ mL}$.

- 1- أكتب معادلة التفاعل المنمذج لعملية المعايرة .
- 2- ضع رسماً تخطيطياً للتجربة الأولى .
- 3- لماذا أضاف التلميذ الماء في التجربة الثانية ؟ هل يؤثر ذلك على نقطة التكافؤ ؟
- 4- عين التركيز المولي لحمض اللاكتيك في الحليب المعاير في كل تجربة . ماذا تستنتج عن مدى صلاحية الحليب المعاير للاستهلاك ؟
- 5- برأيك . أي تجربة أكثر دقة .

أجوبة مختصرة :

(1) $\text{HA}_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})} = \text{A}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ (3) نعلم أن الحليب بلونه الأبيض لا يسمح لنا بمشاهدة انقلاب لون الكاشف عند نقطة التكافؤ ، لهذا نضيف له الماء (نمدده) حتى يصبح شفافاً أكثر من الأول و بالتالي يمكن رصد انقلاب اللون .

تأثير التمديد على نقطة التكافؤ :

نعلم أن عدد مولات الحمض لا تتغير بالتمديد و أن عند التكافؤ : $n(\text{HA}) = n(\text{HO}^-)$ ، هذا يعني أننا نستعمل نفس حجم المحلول الأساسي سواء مددناه أم لم نمدده ، لكن قيمة الـ pH تكون أقل في حالة التمديد ، إذن لا يؤثر التمديد على نقطة التكافؤ لكن يؤثر على pH الوسط المزيج عند التكافؤ .

(4) التجربة الأولى ← $C_{A1} = \frac{C_B V_{BE}}{V_{A1}} = 3.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ ، التجربة الثانية : $C_{A2} = 3.2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

و هو تركيز المحلول الممدد و كون أننا مددنا المحلول 10 مرات، فالتركيز ينقص بـ 10 مرات و يكون تركيز

الحمض الأصلي هو : $C_A' = 10 C_A = 3.2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

الاستنتاج :

نلاحظ أن تركيز حمض اللبن أكبر من التركيز المسموح به ($2.4 \cdot 10^{-2}$) و عليه فالحليب الذي قمنا بمعايرته غير صالح للاستهلاك .

(5) التجربة الأولى أدق من التجربة الثانية ، لأن في الأولى تم تحديد نقطة التكافؤ بدقة بواسطة مقياس الـ pH ، هذا الأخير يكون القياس المعطى من خلاله أدق من القياس المعطى عن طريق تغير اللون .

التمرين (16) : (بكالوريا 2009 – علوم تجريبية) (الحل المفصل : تمرين مقترح 18 على الموقع)

محلول لحمض الإيثانويك CH_3COOH تركيزه C مقدر بالوحدة (mol.L^{-1}) .

- 1- اكتب معادلة التفاعل الكيميائي المنمذج للتحول الكيميائي الحاصل بين حمض الإيثانويك و الماء .
 - 2- انشئ جدولاً لتقدم التفاعل الكيميائي السابق .
 - 3- أوجد عبارة $[\text{H}_3\text{O}^+]$ بدلالة C ، τ (نسبة تقدم التفاعل) .
 - 4- بين أنه يمكن كتابة عبارة ثابت الحموضة (Ka) للثنائية $(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-)$ على الشكل :
- $$K_a = \frac{\tau^2 C}{1 - \tau}$$
- 5- نحدد قيمة τ للتحول من أجل تراكيز مختلفة (C) و ندون النتائج في الجدول أدناه :

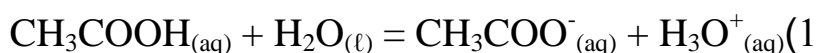
$C(\text{mol.L}^{-1}) \times 10^{-2}$	17,8	8,77	1,78	1,08
$\tau (\times 10^{-2})$	1,0	1,4	3,1	4,0
$A = 1/C (\text{L.mol}^{-1})$				
$B = \tau^2 / 1 - \tau$				

أ/ أكمل الجدول السابق .

ب/ مثل البيان $A = f(B)$.

ج/ استنتج ثابت الحموضة K_a للثنائية $(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-)$.

أجوبة مختصرة :



2- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
ابتدائية	$x = 0$	$n_0 = CV$ زيادة 0 0
انتقالية	x	$CV - x$ زيادة x x
نهائية	x_f	$CV - x_f$ زيادة x_f x_f

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_f = \tau C \quad (3)$$

5- أ) إكمال الجدول :

$C (\text{mol/L}) . 10^{-2}$	17.8	8.77	1.78	1.08
$\tau (10^{-2})$	1.0	1.4	3.1	4.0
$A = \frac{1}{C}$	5.62	11.40	56.18	92.60
$B = \frac{\tau_f^2}{(1 - \tau_f)} (10^{-4})$	1.0	2.0	9.9	16.7

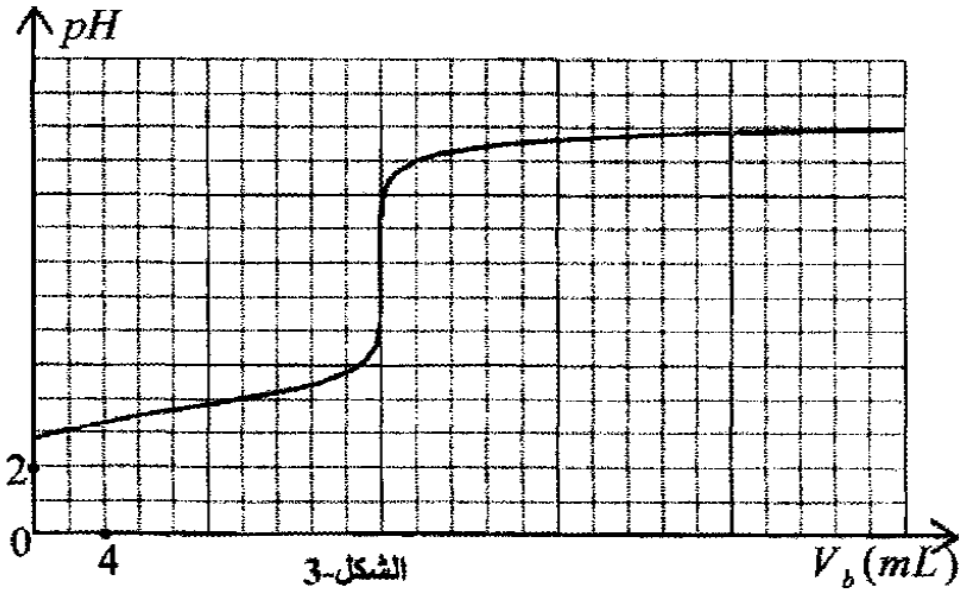
ج) بمطابقة العلاقة النظرية و البيانية ، و بعد حساب الميل نجد : $K_a = 1.8 \cdot 10^{-5}$

التمرين (17) : (بكالوريا 2010 - علوم تجريبية) (الحل المفصل : تمرين مقترح 19 على الموقع)

المحاليل المائية مأخوذة في الدرجة 25°C .

لأجل تعيين قيمة التركيز المولي لمحلول مائي (S_0) لحمض الميثانويك $\text{HCOOH}_{(\text{aq})}$ نحقق التجربتين التاليتين :
التجربة الأولى : نأخذ حجما V_0 من المحلول (S_0) و نمده 10 مرات (أي إضافة 180 mL من الماء المقطر) لنحصل على محلول (S_1) .

التجربة الثانية : نأخذ حجما $V_1 = 20 \text{ mL}$ من المحلول الممدد (S_1) و نعايره بمحلول مائي لهيدروكسيد الصوديوم $(\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})})$ تركيزه المولي $C_b = 0.02 \text{ mol.L}^{-1}$.
 أعطت نتائج المعايرة البيان (الشكل-3) .



- 1- اشرح باختصار كيفية تمديد المحلول (S_0) و ما هي الزجاجيات الضرورية لذلك ؟
- 2- أكتب معادلة التفاعل المنمذج للتحويل الكيميائي الحادث أثناء المعايرة .
- 3- عين بيانيا إحداثيي نقطة التكافؤ ، و استنتج التركيز المولي للمحلول الممدد (S_1) .
- 4- أوجد بالاعتماد على البيان القيمة التقريبية لثابت الحموضة K_a للثنائية ($\text{HCOOH}_{(aq)}/\text{HCOO}^{-}_{(aq)}$) .
- 5- استنتج قيمة التركيز المولي للمحلول الأصلي (S_0) .

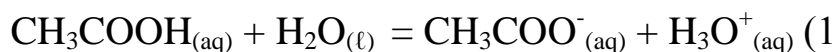
أجوبة مختصرة :

- 1) نأخذ 20 mL من المحلول (S_0) و بما أننا نريد تمديدها 10 مرات أي جعل حجمها 10 أضعاف يساوي 200 mL ، نضع الحجم المأخوذ في حوجة قياسية سعتها 200 mL ، ثم نضيف الماء المقطر إلى غاية بلوغ التدريجة 200 mL من الحوجة .
- 2) $\text{HCOOH}_{(aq)} + \text{HO}^{-}_{(aq)} = \text{HCOO}^{-}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$
- 3) $C_a = \frac{C_b V_{bE}}{V_a} = 0.02 \text{ mol/L}$ ، ($V_{bE} = 20 \text{ mL}$ ، $\text{pH} = 8.2$)
- 4) $C_0 = 10 C_1 = 0.2 \text{ mol/L}$ ، $K_a = 1.58 \cdot 10^{-4}$

التمرين (18): (بكالوريا 2010 - رياضيات) (الحل المفصل : تمرين مقترح 20 على الموقع)

- نحضر محلول (S) لحمض الإيثانويك (CH_3COOH) لهذا الغرض ندخل كتلة m في حجم قدره 100 mL من الماء المقطر . نقيس pH المحلول (S) بواسطة مقياس الـ pH متر عند الدرجة 25°C فكانت قيمته 3.4 .
- 1- أكتب معادلة التفاعل المنمذج للتحويل الكيميائي الحادث .
 - 2- أ/ انشئ جدولاً لتقدم التفاعل الكيميائي .
ب/ أوجد قيمة التقدم النهائي x_f .
ج/ إذا علمت أن نسبة التقدم النهائي $\tau_f = 0.039$ بين أن قيمة التركيز المولي $C = 10^{-2} \text{ mol/L}$ ثم استنتج m قيمة الكتلة المنحلة في المحلول (S) .
 - 3- أحسب كسر التفاعل الابتدائي Q_{ri} و كسر التفاعل عند التوازن Q_{rf} . ما هي جهة تطور الجملة الكيميائية ؟
 - 4- بهدف التأكد من قيمة التركيز المولي C للمحلول (S) ، نعاير حجماً $V_a = 10 \text{ mL}$ منه بواسطة محلول أساسي لهيدروكسيد الصوديوم ($\text{Na}^{+}_{(aq)} + \text{HO}^{-}_{(aq)}$) تركيزه المولي $C_b = 4.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ فيحدث التكافؤ عند إضافة حجم $V_{bE} = 25 \text{ mL}$ من المحلول الأساسي .
أ/ أذكر البروتوكول التجريبي لهذه المعايرة .

ب/ أكتب معادلة التفاعل المنمذج لهذا التحول .
 ج/ أحسب قيمة التركيز المولي C للمحلول (S) . قارنها مع القيمة المعطاة سابقا .
 د/ ما هي قيمة pH المزيج لحظة إضافة 12.5 mL من محلول هيدروكسيد الصوديوم ؟
 يعطى : $M(O) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$ ، $M(C) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$ ، $M(H) = 1 \text{ g.mol}^{-1}$
 $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4.8$

أجوبة مختصرة :

2- أ) جدول التقدم :

الحالة	التقدم	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
ابتدائية	$x = 0$	$n_0 = CV$
انتقالية	x	$CV - x$
نهائية	x_f	$CV - x_f$

ب) $m = C \cdot M \cdot V = 6 \cdot 10^{-2} \text{ g}$ ، $x = n_f(\text{H}_3\text{O}^+) = [\text{H}_3\text{O}^+]_f V = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

3) عند اللحظة $t = 0$ لم تتشكل شوارد H_3O^+ بعد لذا يكون $Q_{ri} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_i [\text{H}_3\text{O}^+]_i}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_i}$

$Q_{ri} = 0$ و منه يكون : $Q_{ri} = 0$ ، $Q_{rf} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f}$ ، $Q_{rf} = 1.6 \cdot 10^{-5}$

ج) نلاحظ $Q_{ri} < Q_{rf}$ ، إذن تطور الجملة يكون في الإتجاه المباشر أي في جهة تشكل H_3O^+ . (هذا السؤال خاص بوحدة مراقبة تطور جملة كيميائية)

4- أ) البروتوكول التجريبي :

- نضع $V_a = 10 \text{ mL}$ من محلول حمض الإيثانويك في بيشر ثم نضيف له قطرات من كاشف مناسب .
- نضع محلول الصود ذو التركيز $C_b = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ في السحاحة عند التدريجة (صفر) .
- نقطر قطرة قطرة محلول الصود بواسطة السحاحة إلى أن يتغير اللون ، و الذي يدل على بلوغ التكافؤ .
- نسجل الحجم اللازم للتكافؤ C_{bE} .

ب) $\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)} + \text{HO}^-_{(aq)} = \text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$ (ج) ، $C_a = \frac{C_b V_{bE}}{V_a} = 0.01 \text{ mol/L}$

د- قيمة الـ pH عند إضافة 12.5 mL من محلول الصود :

نلاحظ أن الحجم $V_b = 12.5 \text{ mL}$ مساوي لنصف الحجم المضاف عند التكافؤ $V_{bE} = 25 \text{ mL}$ ، هذا يعني أن المعايرة عند إضافة هذا الحجم من محلول الصود بلغت نقطة لتكافؤ ، و معلوم أن عند هذه النقطة يكون :
 $\text{pH} = \text{pKa} = 4.8$

التمرين (19) : (بكالوريا 2011 - رياضيات) (الحل المفصل : تمرين مقترح 21 على الموقع)

محلول مائي لحمض الإيثانويك CH_3COOH ، حجمه V_0 و تركيزه المولي $C_0 = 1.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

- 1- أكتب معادلة التفاعل المنمذجة لانهلال حمض الإيثانويك في الماء .
- 2- أنشئ جدولا لتقدم التفاعل . نرسم بـ x_{eq} إلى تقدم التفاعل عن التوازن .
- 3- أكتب عبارة كل من :

أ- نسبة التقدم النهائي τ_f بدلالة C_0 و $[H_3O^+]_{(aq)}_f$.

ب- كسر التفاعل عند التوازن ، و بين أنه يمكن كتابته على الشكل : $Q_{r\text{ éq}} = \frac{[H_3O^+]_{(aq)}^2_{\text{éq}}}{C_0 - [H_3O^+]_{(aq)}_{\text{éq}}}$.

ج- الناقلية النوعية $\sigma_{\text{éq}}$ عند التوازن بدلالة $\lambda(H_3O^+)$ ، $\lambda(CH_3COO^-)$ و $[H_3O^+]_{(aq)}_{\text{éq}}$ ، نهمل $[HO^-]_{(aq)}_{\text{éq}}$ أمام $[H_3O^+]_{(aq)}_{\text{éq}}$.

4- باستخدام العلاقات المستنتجة سابقا ، أكمل الجدول الموالي :

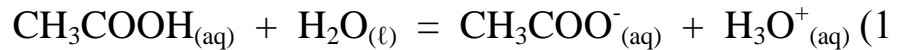
المحلول	$C \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$\sigma_{\text{éq}} \text{ (S.m}^{-1}\text{)}$	$[H_3O^+]_{(aq)}_{\text{éq}} \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$\tau_f \text{ (\%)}$	$Q_{e\text{ éq}}$
S_0	$1.0 \cdot 10^{-2}$	0.016			
S_1	$5.0 \cdot 10^{-2}$	0.036			

علما أن : $\lambda(H_3O^+) = 35.0 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$ و $\lambda(CH_3COO^-) = 3.6 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$

ب- استنتج تأثير التركيز المولي للمحلول على كل من :

- نسبة التقدم النهائي τ_f .
- كسر التفاعل عند التوازن $Q_{r\text{ éq}}$.

أجوبة مختصرة :



(2) جدول التقدم :

الحالة	التقدم	$CH_3COOH + H_2O = CH_3COO^- + H_3O^+$			
ابتدائية	$x = 0$	$n_0 = C_0 V$	زيادة	0	0
انتقالية	x	$C_0 V - x$	زيادة	x	x
نهائية	x_f	$C_0 V - x_f$	زيادة	x_f	x_f

$$\delta_{\text{éq}} = (\lambda(CH_3COO^-) + \lambda(H_3O^+)) [H_3O^+]_{\text{éq}} \quad , \quad Q_{r\text{f}} = \frac{[H_3O^+]_f^2}{C_0 - [H_3O^+]_f} \quad , \quad \tau_f = \frac{[H_3O^+]_f}{C_0} \quad (3-أ)$$

4-أ) إكمال الجدول :

$$Q_{r\text{ éq}} = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}^2}{C_0 - [H_3O^+]_{\text{éq}}} \quad , \quad \tau_f = \frac{[H_3O^+]_f}{C_0} \quad , \quad [H_3O^+]_{\text{éq}} = \frac{\delta_{\text{éq}}}{\lambda(CH_3COO^-) + \lambda(H_3O^+)}$$

من خلال هذه العلاقات نملاً الجدول مع الأخذ بعين أنه عند حساب $[H_3O^+]_{\text{éq}}$ تكون الوحدة بـ mol/m^3 و لتحويلها إلى mol/L نقسم على 1000 ، كما أن قيمة τ_f مطلوبة بـ % لذا النتيجة المتحصل عليها تضرب في 100

المحلول	C (mol.L ⁻¹)	σ_{eq} (S.m ⁻¹)	$[H_3O^+]_{eq}$ (mol.L ⁻¹)	τ_f (%)	$Q_{e\ eq}$
S ₀	1.0 . 10 ⁻²	0.016	4.150 . 10 ⁻⁴	4.15	1.8 . 10 ⁻⁵
S ₁	5.0 . 10 ⁻²	0.036	9.326 . 10 ⁻⁴	1.86	1.8 . 10 ⁻⁵

(ب) اعتمادا على النتائج المتحصل عليها سابقا و المدونة في الجدول السابق يمكن استنتاج ما يلي :

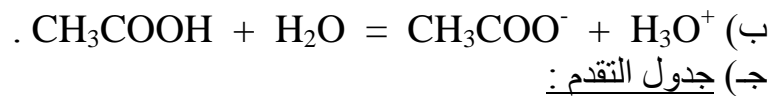
- كلما ازداد التركيز المولي للمحلول تناقصت نسبة التقدم النهائي τ_f .
- كسر التفاعل عند التوازن لا يتأثر بالتركيز المولي للمحلول .

التمرين (20) : (بكالوريا 2013 - رياضيات) (الحل المفصل : تمرين مقترح 22 على الموقع)

- 1- نحضر محلولاً مائياً (S₁) لحمض الإيثانويك CH₃-COOH ، و ذلك بانحلال كتلة : m = 0.72 g من حمض الإيثانويك النقي في 800 mL من الماء المقطر . في درجة الحرارة 25°C ، كانت قيمة الـ pH لمحلوله 3.3 .
أ- أحسب C₁ التركيز المولي للمحلول (S₁) .
ب- اكتب المعادلة المنمذجة لتفاعل حمض الإيثانويك مع الماء .
ج- أنشئ جدولا لتقدم التفاعل .
د- عبر عن التقدم x_{eq} عند التوازن بدلالة : pH و V ، حيث V حجم المحلول (S₁) .
هـ- بين أن قيمة الـ pKa للثنائية : CH₃COOH/CH₃COO⁻ هي : 4.76 .
- 2- نمزج حجما V₁ من المحلول (S₁) كمية مادته n₀ مع حجم V₂ من محلول النشادر له نفس كمية المادة n₀ .
أ- أكتب معادلة التفاعل الحادث بين : CH₃-COOH و NH₃ .
ب- احسب ثابت التوازن K .
ج- بين أن النسبة النهائية τ_{eq} لتقدم التفاعل يمكن كتابتها على الشكل : $\tau_{eq} = \frac{\sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}}$.
د- احسب τ_{eq} . ماذا تستنتج ؟
تعطى : pKa(NH₄⁺/NH₃) = 9.2 ، M(H) = 1 g/mol ، M(C) = 12 g/mol ، M(O) = 16 g/mol .

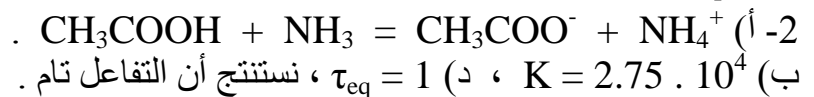
أجوبة مختصرة :

$$1- \text{أ} \quad C_1 = \frac{m}{M.V} = 1.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$



الحالة	التقدم	$CH_3COOH + H_2O = CH_3COO^- + H_3O^+$			
ابتدائية	x = 0	n ₀ = CV	بزيادة	0	0
انتقالية	x	CV - x	بزيادة	x	x
نهائية	x _f	CV - x _f	بزيادة	x _f	x _f

د) $x_{eq} = [H_3O^+]_{eq} V$ ، نحسب Ka و منه نستنتج : pKa = 4.76 ،



التمرين (21): (بكالوريا 2013 - رياضيات) (الحل المفصل : تمرين مقترح 23 على الموقع)

كتب على قارورة ما يلي : محلول حمض الإيثانويك CH_3COOH ، تركيزه المولي C_a .

1- بهدف تحديد التركيز المولي لمحلول حمض الإيثانويك ، قيس الـ pH له فوجد 3.8 في درجة الحرارة 25°C .
أ- اكتب معادلة انحلال حمض الإيثانويك في الماء .

ب- اكتب عبارة نسبة التقدم عند التوازن بدلالة C_a و $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$.

ج- استنتج التركيز المولي لمحلول حمض الإيثانويك C_a ، علما أن : $\tau_{\text{eq}} = 0.0158$.

2- بهدف التأكد من قيمة C_a ، نعاير حجما $V_a = 18 \text{ mL}$ من محلول حمض الإيثانويك بمحلول هيدروكسيد الصوديوم ، تركيزه المولي : $C_b = 1.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ ، استعمال تجهيز ExAO مكن الحصول على (الشكل) .
أ- أنشئ جدولا لتقدم تفاعل المعايرة .

ب- جد إحداثيتي نقطة التكافؤ $E(V_{\text{bE}}, \text{pH}_E)$ ، ثم احسب C_a .

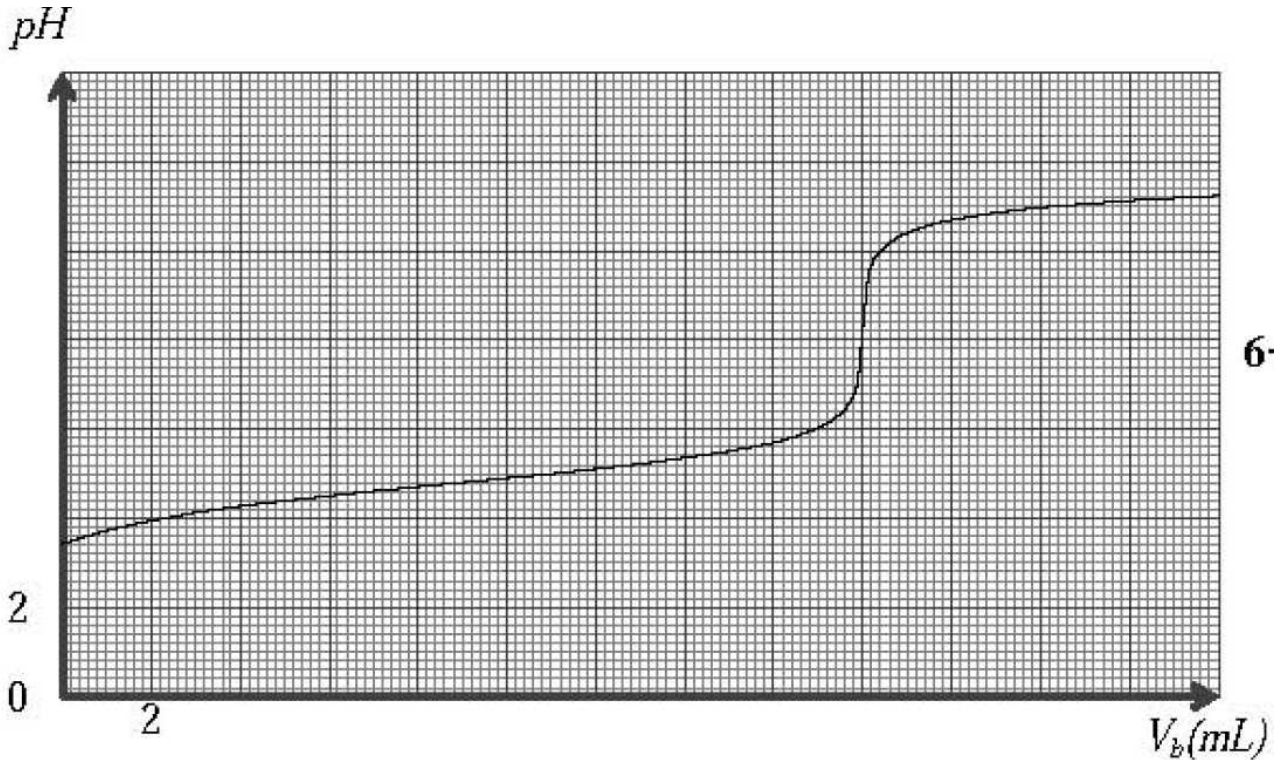
3- عند إضافة حجم : $V_b = 9 \text{ mL}$ من محلول هيدروكسيد الصوديوم ، نجد pH المزيج هو 4.8 .

أ- عبر عن النسبة $\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$ بدلالة pH و pKa ، ثم احسبها .

ب- عبر عن النسبة السابقة بدلالة تقدم التفاعل x ، ثم استنتج قيمة x .

ج- احسب النسبة النهائية للتقدم τ_f ، ماذا تستنتج ؟

يعطى : $\text{pKa}(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4.8$.

**أجوبة مختصرة :**

1- ب) $\tau_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_a}$ ، ج) $C_a = 10^{-2} \text{ mol/L}$ ، 2- ب) $(V_{\text{bE}} = 18 \text{ mL} , \text{pH}_E = 8.4)$ ،

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1, \quad \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 10^{\text{pH} - \text{pK}_a} \quad (\text{أ} - 3, \quad C_a = 10^{-2} \text{ mol/L})$$

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{x}{n_a - x} \quad (\text{ب}) \quad x = 9 \cdot 10^{-5} \text{ mol}, \quad \tau_f = 1 \quad (\text{د}), \quad \text{نستنتج أن التفاعل تام.}$$

التمرين (22): (بكالوريا 2012 - رياضيات) (الحل المفصل : تمرين مقترح 28 على الموقع)

تؤخذ كل المحاليل في 25°C .

الإيبوبروفين حمض كربوكسيلي صيغته الجزيئية الإجمالية $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$ ، دواء يعتبر من المضادات الالتهابات ، شبيه بالأسبرين ، مسكن للألام و مخفض للحرارة . تباع مستحضرات الإيبوبروفين في الصيدليات على شكل مسحوق في أكياس تحمل المقدار 200 mg يذوب في الماء . في كل هذا النشاط نرسم لحمض الإيبوبروفين بـ RCOOH و لأساسه المرافق بـ RCOO^- . $M(\text{RCOOH}) = 206 \text{ g.mol}^{-1}$.

أولاً : نذيب محتوى كيس الإيبوبروفين 200 mg من الحمض في بيشر به ماء فنحصل على محلول مائي S_0 تركيزه المولي C_0 و حجمه $V_0 = 500 \text{ mL}$.

1- نأكد من أن : $C_0 = 0.002 \text{ mol.L}^{-1}$.

2- أعطى قياس pH المحلول S_0 القيمة $\text{pH} = 3.5$.

أ- تحقق باستعانتك بجدول التقدم أن تفاعل حمض الإيبوبروفين مع الماء محدود .

ب- اكتب عبارة كسر التفاعل Q_r لهذا التحول .

ج- بين أن عبارة Q_r عند التوازن تكتب على الشكل : $Q_{r \text{ éq}} = \frac{x_{\text{max}} \cdot \tau_f^2}{V_0 (1 - \tau_f)}$.

حيث τ_f : نسبة التقدم النهائي للتفاعل و x_{max} : التقدم الأعظمي و يعبر عنه بـ mol .

د- استنتج قيمة ثابت التوازن K .

ثانياً : للتحقق من صحة المقدار المسجل على الكيس ، نأخذ حجماً $V_b = 100.0 \text{ mL}$ من محلول مائي S_b لهيدروكسيد الصوديوم $(\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})})$ تركيزه المولي $C_b = 2.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ و نذيب فيه كلياً محتوى الكيس فنحصل على محلول مائي S (نعتبر أن حجم المحلول S هو (V_b) . نأخذ 20 mL من المحلول S و نضعه في بيشر و نعايره بمحلول حمض كلور الهيدروجين تركيزه المولي $C_a = 2.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ فنحصل على المنحنى البياني (الشكل-9) ، معادلة تفاعل المعايرة هي :



1- ارسم بشكل تخطيطي عملية المعايرة .

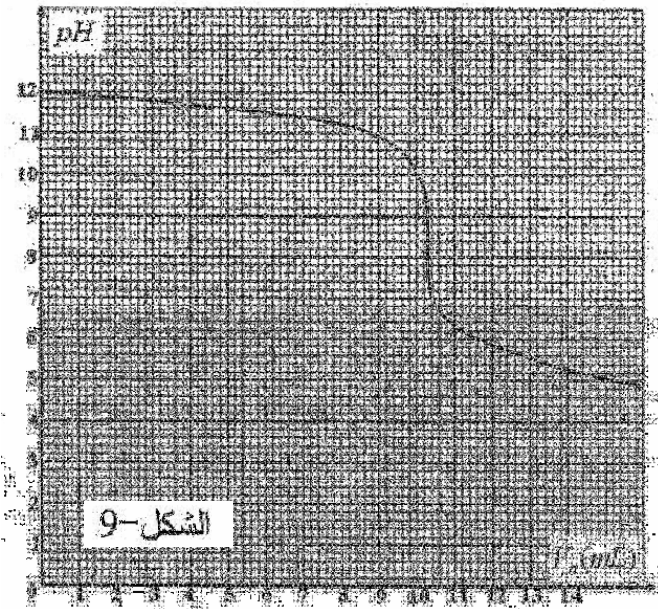
2- عرف نقطة التكافؤ ، ثم حدد إحداثيتي هذه النقطة E .

3- جد كمية المادة لشوارد $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$ التي تمت معايرتها .

(غير محلولة) .

4- جد كمية المادة الأصلية لشوارد $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$ ، ثم استنتج تلك التي تفاعلت مع الحمض RCOOH المتواجد في الكيس .

5- احسب كتلة حمض الإيبوبروفين المتواجدة في الكيس ، ماذا تستنتج ؟



أجوبة مختصرة :**أولا :**

(1) $C = \frac{m_0}{M.V} = 0.002 \text{ mol/L}$ ، $\tau_f = 0.158$ (أ ، -2) ، نلاحظ أن : $\tau_f < 1$ إذن تفاعل حمض الإيبوبروفين

$$K = 5.93 \cdot 10^{-5} \text{ (د ، } Q_r = \frac{[RCOO^-][H_3O^+]}{[RCOOH]} \text{ (ب ، محدود) ، (ب))}$$

ثانيا :

(4) الأصلية $\leftarrow n_i(HO^-) = C_b V_b = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ - التي تفاعلت مع الحمض $RCOOH$ المتواجد في الكيس هي : $n(HO^-) = n_i(HO^-) - n'_E(HO^-) = 9.7 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.

(5) $m = 0.2 \text{ g} = 200 \text{ mg}$ ، و هذا يتوافق مع ما هو مكتوب على الكيس .

التمرين (23) : (الحل المفصل : تمرين مقترح 02 على الموقع)

أربعة محاليل مائية لها نفس التركيز المولي الابتدائي $C = 10^{-2} \text{ mol/L}$ هي :

S_1 : محلول حمض كلور الهيدروجين $(H_3O^+ + Cl^-)$.

S_2 : محلول حمض الإيثانويك CH_3COOH .

S_3 : محلول النشادر NH_3 .

S_4 : محلول هيدروكسيد الصوديوم $(Na^+ + HO^-)$.

نقيس pH كل محلول عند الدرجة $25^\circ C$ ، نسجل النتائج التالية من غير ترتيب $pH = 10.6$ ، $pH = 2$ ، $pH = 3.4$ ، $pH = 12$.

1- أرفق كل محلول بقيمة الـ pH الموافقة له و دون النتائج في الجدول التالي :

المحلول	S_1	S_2	S_3	S_4
قيمة الـ pH				

2- أكتب معادلة تفاعل غاز النشادر مع الماء . هل هو تفاعل حمض أساس ؟ اذكر الثنائيتين (أساس/حمض) الداخلتين في التفاعل .

3- مثل جدول التقدم لهذا التفاعل .

4- أوجد العبارات التالية :

أ- عبارة τ_f بدلالة $[HO^-]_f$.

ب- عبارة ثابت الحموضة K_a للثنائية (NH_4^+/NH_3) بدلالة $[HO^-]_f$.

ج- عبارة ثابت الحموضة K_a للثنائية (NH_4^+/NH_3) بدلالة τ_f .

5- اعتمادا على قيمة pH محلول النشادر المدونة في الجدول السابق بين أن النسبة النهائية للتقدم هي $\tau_f = 4\%$.

6- أحسب عند حدوث التوازن الكيميائي تركيز الوسط التفاعلي بكل من NH_3 ، NH_4^+ .

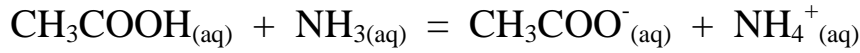
7- أحسب قيمة ثابت الحموضة K_a للثنائية (NH_4^+/NH_3) بطريقتين ثم استنتج قيمة الـ pK_a الموافقة .

8- قارن بين الأساسين NH_3 ، CH_3NH_2 من حيث القوة علما أن $pK_a(CH_3NH_3^+/CH_3NH_2) = 10.7$.

يعطى : الجداء الشاردي للماء عند $25^\circ C$: $K_e = 10^{-14}$

التمرين (24) : (الحل المفصل : تمرين مقترح 04 على الموقع)

نحضر مزيج (S) حجمه V بمزج $n_1 = 10^{-3} \text{ mol}$ من حمض الإيثانويك مع $n_2 = 10^{-3} \text{ mol}$ من النشادر في الماء المقطر فيحدث تحول كيميائي ينمذج بالمعادلة الكيميائية :



- 1- مثل جدول التقدم لهذا التفاعل .
- 2- أوجد عبارة كسر التفاعل في الحالة النهائية Q_{rf} بدلالة pK_{a1} ، pK_{a2} ، ثم أحسب قيمته . ماذا تستنتج ؟ يعطى :

$$pK_{a1}(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^{-}) = 4.8 \quad , \quad pK_{a2}(\text{NH}_4^{+}/\text{NH}_3) = 9.2$$

- 3- أوجد عبارة كسر التفاعل في الحالة النهائية بدلالة التقدم النهائي x_f .
- 4- أوجد نسبة التقدم النهائي τ_f للتفاعل ، هل تتفق النتيجة مع جواب السؤال (2) .

أجوبة مختصرة :

(1) جدول التقدم :

الحالة	التقدم	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_3 = \text{CH}_3\text{COO}^{-} + \text{NH}_4^{+}$			
ابتدائية	$x = 0$	10^{-3}	10^{-3}	0	0
انتقالية	x	$10^{-3} - x$	$10^{-3} - x$	x	x
نهائية	x_f	$10^{-3} - x_f$	$10^{-3} - x_f$	x_f	x_f

$$(2) \quad Q_{\text{rf}} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 2.51 \cdot 10^4 \quad , \quad \text{نستنتج أن التفاعل المنمذج بالمعادلة السابقة تام .}$$

$$(3) \quad Q_{\text{rf}} = \frac{x_f^2}{(10^{-3} - x_f)^2} \quad (4) \quad \tau_f = 1 \quad , \quad \text{و هي تتفق مع النتيجة السابقة في السؤال-2 .}$$

التمرين (25) : (الحل المفصل : تمرين مقترح 14 على الموقع)

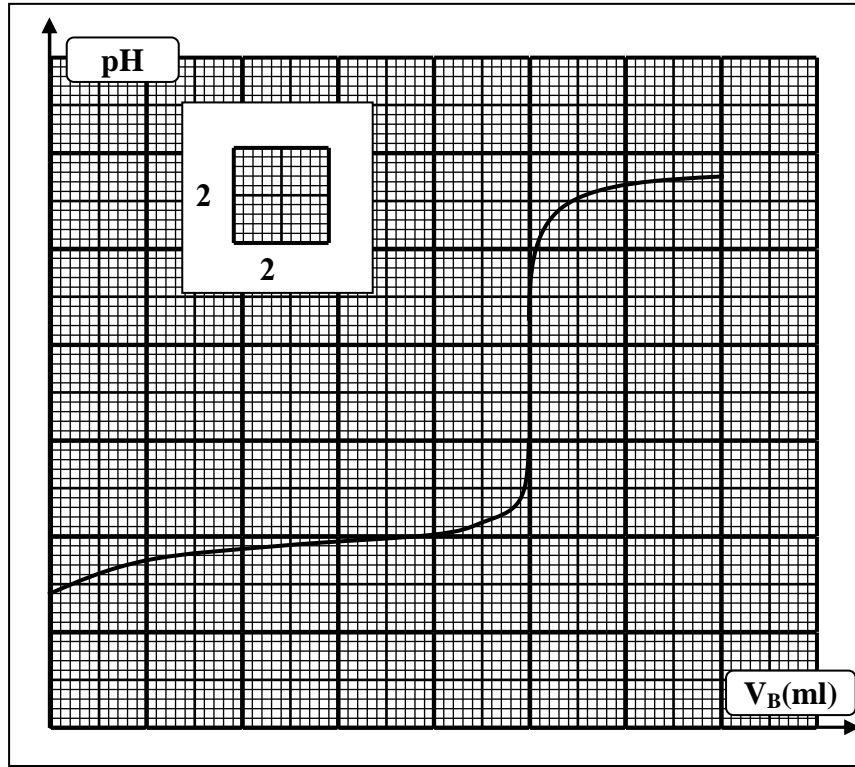
جميع المحاليل مأخوذة عند الدرجة 25°C حيث $K_e = 10^{-14}$. يعطى : $(\text{HOOH}/\text{HCOO}^{-}) = 3.8$.

- 1- نعتبر محلولاً مائياً (S_A) لحمض النمل (الميثانويك) تركيزه المولي C_A وله $\text{pH} = 2.9$.
أ- أكتب معادلة تفاعل HCOOH مع الماء . هل هو تفاعل حمض أساس ؟ بين الثنائيتين (أساس/حمض) الداخلتين في التفاعل في حالة الإيجاب .
- ب- أنشئ جدول تقدم هذا التفاعل .

$$\text{ج- بين أن نسبة التقدم النهائي } \tau_f \text{ للتفاعل تكتب على الشكل : } \tau_f = \frac{1}{1 + 10^{\text{pKa} - \text{pH}}} \text{ . أحسب قيمة } \tau_f \text{ .}$$

د- استنتج التركيز المولي C_A للمحلول (S_A) .

- 2- لتحديد تركيز المحلول (S_A) بواسطة المعايرة ، نأخذ حجماً $V_A = 10 \text{ mL}$ من المحلول (S_A) و نعايره بمحلول (S_B) لهيدروكسيد الصوديوم تركيزه المولي $C_B = 1.1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$. يمثل البيان أسفله تغيرات الـ pH بدلالة V_B حجم الأساس المضاف



أ- أكتب معادلة تفاعل المعايرة .

ب- حدد إحداثيات نقطة التكافؤ (V_{BE} , pH_E) .

ج- استنتج التركيز C_A للمحلول (S_A) . هل النتيجة توافق ما تم التوصل إليه سابقا .

أجوبة مختصرة :

1- أ) $HCOOH + H_2O = HCOO^- + H_3O^+$ (ب) هذا التفاعل هو تفاعل حمض أساس لأنه حدث فيه تبادل بروتوني ، الثنائيات (أساس/حمض) الداخلة في التفاعل هي : (H_3O^+/H_2O) ، ($HCOO^-/HCOOH$) .
ب- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	$HCOOH + H_2O = HCOO^- + HO^-$			
ابتدائية	$x = 0$	$n_0 = CV$	بز	0	0
انتقالية	x	$CV - x$	بز	x	x
نهائية	x_f	$CV - x_f$	بز	x_f	x_f

$$HCOOH + HO^- = HCOO^- + H_2O \quad (2-أ) \quad C_A = \frac{[H_3O^+]_f}{\tau_f} = 1.1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

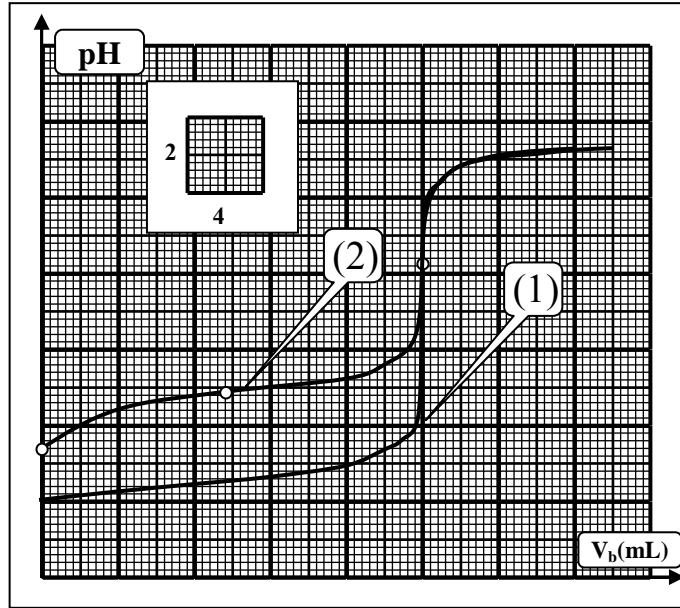
$$C_A = \frac{C_B V_{BE}}{V_A} = 1.1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} \quad (ج) \quad (V_{BE} = 10 \text{ mL} , V_E = 7.4)$$

التمرين (26) : (الحل المفصل : تمرين مقترح 25 على الموقع)

كل المحاليل تؤخذ في درجة حرارة $25^\circ C$.

محلولين حمضيين HA_1 ، HA_2 تركيزهما على الترتيب C_{a1} ، C_{a2} أحدهما قوي و الآخر ضعيف ، نأخذ $V_a = 20 \text{ mL}$ من كل محلول حمضي و نعايره بمحلول هيدروكسيد الصوديوم ($Na^+ + HO^-$) تركيزه المولي

$C_b = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. نتابع في كل معايرة تطور الـ pH بدلالة حجم الأساس المضاف V_B فنحصل على البيانيين (1) و (2) ، حيث يوافق البيان (1) معايرة الحمض (HA_1) و يوافق البيان (2) معايرة الحمض (HA_2) (الشكل) .



- 1- أ- أرسم شكل تخطيطي لعملية المعايرة محددا بعض الاحتياطات الأمنية الوقائية المتخذة .
 2- أ- بالإستعانة بالبيانيين (1) ، (2) (الشكل-2) :
 أ- صنف الحمضين HA_1 ، HA_2 المستعملين إلى (قوي أم ضعيف) .
 ب- اكتب معادلة التفاعل المنمذج لكل معايرة .
 ج- عرف التكافؤ ، بين أن للحمضين نفس التركيز الابتدائي : $C_A = C_{A1} = C_{A2}$ ثم أحسبه .
 3- عين قيمة الـ pK_a للثنائية (أساس/حمض) .
 4- ما هو الكاشف الملون المناسب لكل عملية معايرة من بين الكواشف التالية :

الكاشف	مجال التغير اللوني
أزرق البروموثيمول	6.1 - 7.6
أحمر الميثيل	4.2 - 6.3
الفينول فتالين	8.2 - 10.0
الهيلاليتين	3.1 - 4.4

- 5- نفرض أن HA_2 هو الحمض الضعيف .
 أ- أكتب معادلة تفاعله مع الماء .
 ب- أنشئ جدولا للتقدم ، و استنتج قيمة التقدم النهائي .

أجوبة مختصرة :

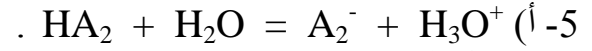
- (1) الاحتياطات الأمنية الضرورية :
 - ارتداء القفازات المطاطية و النظارات الخاصة بالإضافة إلى مآزر قطني .
 - انجاز التجربة واقفا .
 - عدم جعل المواد تتراكم على طاولة انجاز التجربة .
 2- أ) البيان-1 ← حمض قوي ، البيان-2 ← حمض ضعيف
 ب) الحمض HA_1 : $H_3O^+ + HO^- = 2H_2O$
 الحمض HA_2 : $HA_2 + HO^- = A_2^- + 2H_2O$

ج) عند التكافؤ تتفاعل كل كمية النوع الكيميائي المتفاعل في المحلول المعايير مع كل كمية مادة النوع الكيميائي المتفاعل في المحلول المعايير ، أي أن التفاعل المنمذج للمعايرة يكون في الشروط الستوكيومترية

$$C_a = \frac{C_b V_{bE}}{V_a} = 10^{-2} \text{ mol/L} \leftarrow \text{قيمة } C_a$$

$$pK_a = pH_{1/2E} = 4.8 \quad (3)$$

(4) الكاشف المناسب : معاير $HA_1 \leftarrow$ أزرق البروموتيمول ، معايرة $HA_2 \leftarrow$ الفينول فتالين .



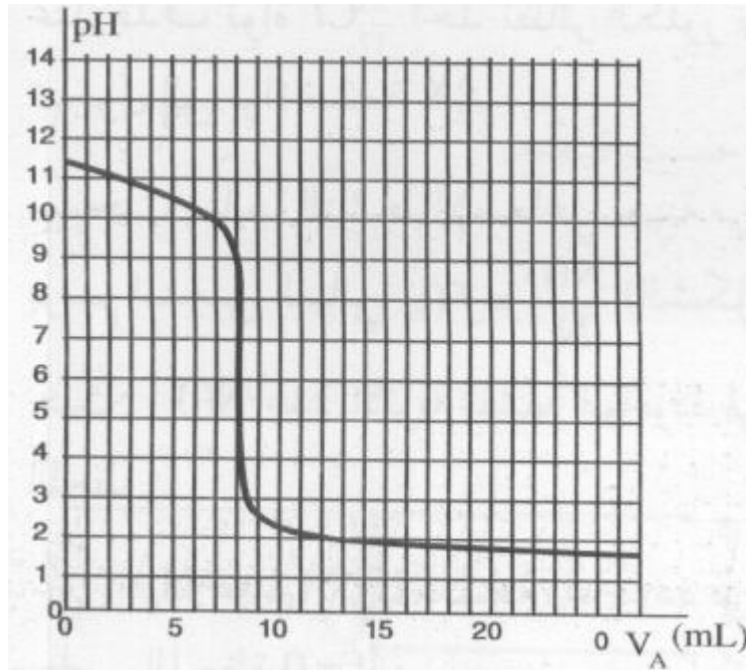
ب) جدول التقدم :

الحالة	التقدم	$HA_2 + H_2O = A_2^- + H_3O^+$
ابتدائية	$x = 0$	$n_0 = C_a V_a$ زيادة 0 0
انتقالية	x	$C_a V_a - x$ زيادة x x
نهائية	x_f	$C_a V_a - x_f$ زيادة x_f x_f

$$x_f = 8 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \leftarrow \text{قيمة } x_f$$

التمرين (27) : (الحل المفصل : تمرين مقترح 26 على الموقع)

نحقق المعايرة الـ pH مترية لحجم $V_B = 50 \text{ mL}$ من محلول مثيل أمين CH_3NH_2 تركيزه المولي C_B بواسطة محلول A لحمض كلور الهيدروجين $(H_3O^+ + Cl^-)$ تركيزه المولي $C_A = 0.1 \text{ mol/L}$ الشكل المقابل يمثل المنحنى الموافق للمعايرة و الذي يمثل تطور pH المحلول بدلالة حجم الحمض المضاف V_A .



- 1- أ- أعط تعريف برنشتد للأساس .
- ب- كيف تبين أن محلول مثيل أمين عبارة عن أساس .
- 2- اكتب معادلة تفاعل المعايرة . أذكر خصائصه .
- 3- عين احداثيتي نقطة التكافؤ و استنتج التركيز C_B .
- 4- بين أن انحلال مثيل أمين في الماء محدودا (غير تام) .

5- اعتمادا على البيان ، أوجد قيمة pK_a الثنائية .

6- أ- احسب النسبة $\frac{[CH_3NH_2]}{[CH_3NH_3^+]}$ عند إضافة حجم $V_A = 8 \text{ mL}$.

ب- عبر عن النسبة السابقة بدلالة : V_B ، C_B و x_E (قيمة التقدم عند التكافؤ) ، ثم استنتج قيمة x_E .

7- احسب نسبة التقدم النهائي τ لتفاعل المعايرة عند التكافؤ . ماذا تستنتج ؟

8- احسب ثابت التوازن K لتفاعل المعايرة . هل توافق هذه النتيجة استنتاجك في السؤال-7 .

أجوبة مختصرة :

1- أ) الأساس هو كل فرد كيميائي جزيئيا كان أم شارديا قادر على تثبيت بروتون هيدروجين H^+ أو أكثر خلال تفاعل كيميائي

ب) قبل المعايرة و من البيان : $pH = 11.4 > 7$ ، إذن محلول ميثيل أمين أساس ضعيف .

2) $CH_3NH_2 + H_3O^+ = CH_3-NH_3^+ + H_2O$ ، خصائص تفاعل المعايرة : تام و سريع .

3) $C_B = \frac{C_A V_{AE}}{V_B} = 0.016 \text{ mol/L}$ ، ($V_{AE} = 8 \text{ mL}$ ، $pH = 6.4$)

4) نحسب نسبة التقدم النهائي فنجد : $\tau_f = 0.16 < 1$ ← انحلال الميثيل أمين في الماء غير تام و بالتالي فهو أساس ضعيف .

5) $pK_a = pH_{1/2E} = 10.6$

6- أ) $\frac{[CH_3NH_2]}{[CH_3NH_4^+]} = 10^{pH-pK_a} = 6.3 \cdot 10^{-5}$ ، ب) $\frac{[CH_3NH_2]}{[CH_3NH_4^+]} = \frac{C_B V_B}{x_E} - 1$ ، $x_E = 8.1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

7) نحسب نسبة التقدم النهائي فنجد : $\tau_f = 1$ ، نستنتج أن تفاعل المعايرة تام .

8) $K = \frac{[CH_3NH_2]_f}{[CH_3NH_2]_f [H_3O^+]_f} = \frac{1}{K_a} = 4 \cdot 10^{10}$ ، نلاحظ : $K > 10^4$ ، نستنتج أن تفاعل المعايرة تام و هذا يوافق الاستنتاج السابق .

التمرين (28) : (الحل المفصل : تمرين مقترح 27 على الموقع)

نذيب $n_0 = 2.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ من حمض ضعيف نرمز له بـ HA في حجم $V = 20.0 \text{ mL}$ من الماء المقطر لنحصل على محلول حمضي (S) .

1- عرف الحمض الضعيف ثم اكتب معادلة انحلاله في الماء .

2- ما هي الأفراد الكيميائية المتواجدة في المحلول ما عدا الماء H_2O ؟

3- مثل جدول التقدم للتفاعل المنمذج لانحلال الحمض HA في الماء .

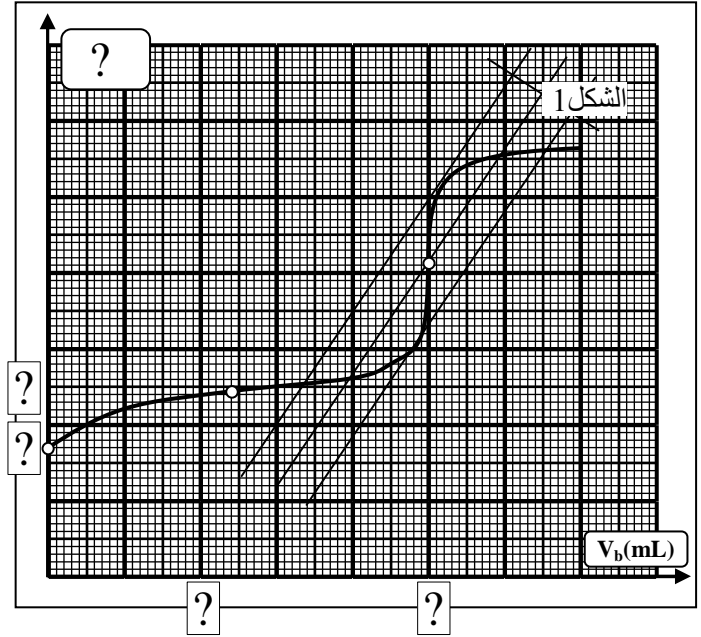
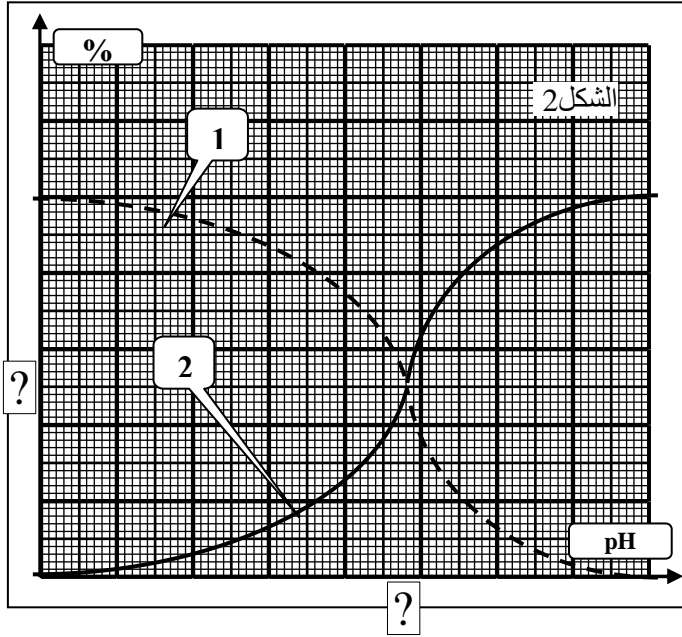
4- عند بلوغ نهاية التفاعل (التوازن الكيميائي) يكون $\tau_f = 4\%$.

أ- أوجد قيمة $[H_3O^+]_f$ ثم استنتج قيمة pH المحلول .

ب- أحسب التراكيز المولية لكل الأفراد الكيميائية المتواجدة في المحلول ، عند بلوغ $\tau_f = 4\%$.

5- أحسب ثابت الحموضة K_a للثنائية (HA/A^-) ، استنتج قيمة الـ pK_a .

6- عايرنا المحلول الحمضي (S) بمحلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه المولي $C_b = 1.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ ، فتحصلنا على البيانات التالية :



أ- أحسب V_{bE} حجم محلول هيدروكسيد الصوديوم اللازم للتفاعل .

ب- ماذا يمثل البيان (1) (الشكل-1) ؟

ج- أحد البيانيين (2) أو (3) (الشكل-2) يمثل نسبة الصفة الحمضية % HA و الآخر يمثل نسبة الصفة الأساسية % A^- في المحلول ، أنسب كل بيان لما يمثلته مع التعليل أنسب لكل ما يمثلته كل بيان في (الشكل-2) مع التعليل .

د- ضع على الشكلين في مكان علامة الاستفهام القيم المميزة للمعايرة .

أجوبة مختصرة :

(1) الحمض الضعيف هو كل حمض يكون انحلاله في الماء جزئيا (غير تام) ، $HA + H_2O = A^- + H_3O^+$ ،

(2) HA ، A^- ، HO^- ، H_3O^+ .

(3) جدول التقدم :

الحالة	التقدم	HA	+ H ₂ O =	A ⁻	+ H ₃ O ⁺
ابتدائية	x = 0	n ₀	بزيادة	0	0
انتقالية	x	n ₀ - x	بزيادة	x	x
نهائية	x _f	n ₀ - x _f	بزيادة	x _f	x _f

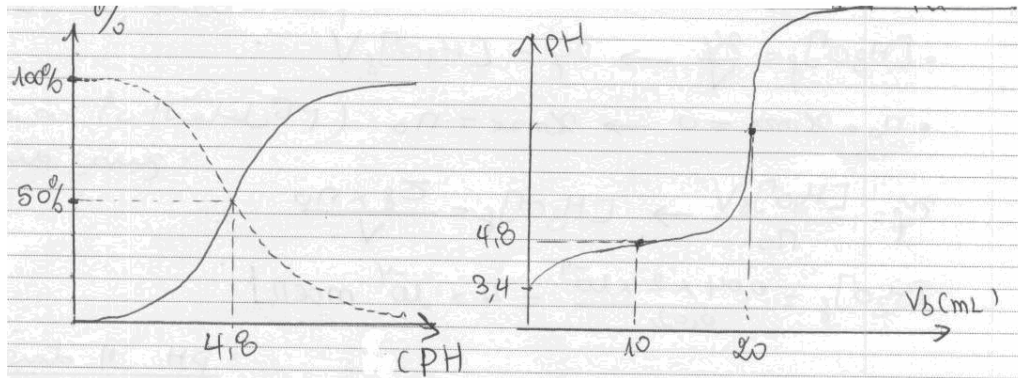
$$-4 \text{ (أ) } [H_3O^+]_f = \frac{\tau_f \cdot n_0}{V} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} , \text{ pH} = 3.4$$

$$\text{ب) } [HA]_f = \frac{n_0}{V} - [H_3O^+]_f = 9.6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} , [A^-]_f = [H_3O^+]_f = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$5 \text{ (أ) } Ka = 1.67 \cdot 10^{-5} \rightarrow pKa = 4.8$$

$$-6 \text{ (أ) } V_{bE} = \frac{n_{0A}}{C_b} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ L} = 20 \text{ mL}$$

- ب) يمثل البيان (1) تغيرات pH الوسط التفاعلي بدلالة الحجم V_b لمحلول هيدروكسيد الصوديوم المضاف .
 ج) المنحنى (1) ← نسبة الصفة الحمضية HA% ، المنحنى (2) ← نسبة الصفة الأساسية A⁻ %
 د) القيم المميزة في مكان علامة الاستفهام :



عمر بنظري و تمارين

التطورات الرتبة ٤

تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن



الشعب : علوم تجريبية
رياضيات ، تقني رياضي

www.sites.google.com/site/faresfergani

السنة الدراسية : 2015/2014

المحتوى المفاهيمي : 04

سلسلة تمارين-2 (مستوى 03)

التمرين (1) : (الحل المفصل : تمرين مقترح 29 على الموقع)

نعتبر في كل التمرين أن درجة الحرارة 25°C .
الإيبوبروفين مستحضر دوائي يباع في الصيدليات على شكل مسحوق في أكياس مكتوب عليها 200 mg ، من خصائص هذا الدواء أنه مضاد للإلتهاب و مسكن للألام و مخفض للحرارة .
التركيبية الكيميائية لهذا الدواء عبارة عن حمض كربوكسيلي صيغته الجزيئية المجملية $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$.
نرمز للإيبوبروفين اختصارا بالرمز RCOOH و لأساسه المرافق بـ RCOO^- .
I- لأجل تحديد ثابت التوازن للتحويل الكيميائي بين هذا الدواء و الماء ، أذبنا محتوى كيس منه في كمية من الماء فتحصلنا على محلول S_0 حجمه $V_0 = 100 \text{ mL}$ و تركيزه المولي C_0 ، حيث أعطى قياس pH هذا المحلول القيمة 3.17 .

- 1- أثبت أن التركيز المولي C_0 مساوي بالتقريب 10^{-2} mol/L .
- 2- أكتب معادلة التفاعل المنمذج لتفكك الإيبوبروفين في الماء .
- 3- مثل جدول التقدم ، و اعتمادا عليه تأكد من أن الدواء هذا يتفكك جزيئات في الماء (تفكك غير تام) .
- 4- أكتب عبارة Q_r كسر التفاعل لهذا التحول .

5- تأكد من أن عبارة كسر التفاعل عند التوازن هي : $Q_{rf} = \frac{x_{\max} \cdot \tau_f^2}{V_0 (1 - \tau_f)}$.

حيث : τ_f نسبة التقدم النهائي ، x_{\max} التقدم الأعظمي .
استنتج قيمة ثابت التوازن K الموافق للتحويل المدروس .

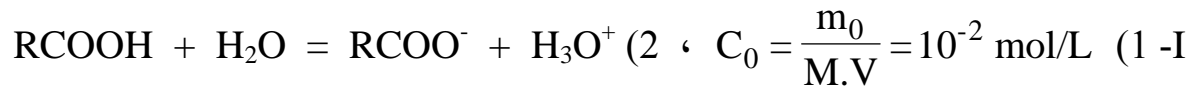
II- للتحقق من صحة المعلومات المكتوبة على كيس الإيبوبروفين 200 mg ، نذيب محتوى الكيس في حجم $V_b = 60 \text{ mL}$ من محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه المولي $C_b = 3.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ فنحصل على محلول S حجمه $V = V_b = 60 \text{ mL}$.

- 1- أكتب معادلة التفاعل للتحويل الحادث .
- 2- بين أن كمية مادة شوارد HO^- الابتدائية في محلول هيدروكسيد الصوديوم أكبر من كمية مادة الحمض الابتدائية (نعتبر أن المعلومة المكتوبة الكيس صحيحة) .
- 3- لأجل معرفة كمية مادة شوارد HO^- المتبقية في المحلول S في نهاية التحويل السابق ، أخذنا حجما $V = 20 \text{ mL}$ من المحلول S و عايرناه بمحلول حمض كلور الهيدروجين تركيزه المولي $C_a = 1.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ فكان حجم الحمض الذي سمح لنا بالحصول على نقطة التكافؤ هو $V_{aE} = 27.7 \text{ mL}$. نمذج التحويل الحادث بين حمض كلور الهيدروجين و شوارد HO^- المتبقية بالتفاعل ذي المعادلة :



- أ- أوجد كمية مادة شوارد HO^- المتفاعلة عند حدوث التكافؤ .
- ب- استنتج كمية مادة شوارد HO^- المتبقية في المحلول (S) .
- ج- مثل جدول تقدم التفاعل السابق الحادث بين شوارد H_3O^+ و حمض الإيبوبروفين RCOOH في المحلول (S) باعتبار كمية RCOOH الابتدائية مجهولة .
- د- إذا علمت أن شوارد HO^- هي المتفاعل المحد و أن التفاعل المذكور ثام ، أوجد التقدم النهائي x_f .
- هـ- أوجد كمية RCOOH الابتدائية التي قمنا بحلها و الموجودة في الكيس 200 mg من الإيبوبروفين .
- و- استنتج كتلة RCOOH الموجودة في الكيس . و بين إن كانت تتوافق مع ما هو مكتوب على الكيس ؟

أجوبة مختصرة :

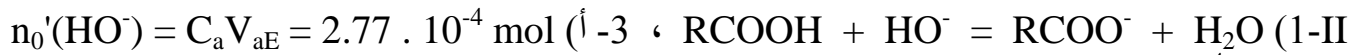


(3) جدول التقدم :

الحالة	التقدم	$\text{RCOOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{RCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$			
ابتدائية	$x = 0$	$n_0 \text{ CV}$	بزيادة	0	0
انتقالية	x	$\text{CV} - x$	بزيادة	x	x
نهائية	x_f	$\text{CV} - x_f$	بزيادة	x_f	x_f

نحسب نسبة التقدم النهائية فنجد : $\tau_f = 6.76 \cdot 10^{-2}$ ، نلاحظ أن $\tau_f < 1$ و منه التفاعل غير تام .

$$Q_r = \frac{[\text{R} - \text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{RCOOH}]} \quad (4)$$



(ب) $n_{(s)}(\text{HO}^-) = 8.1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.

(ج) جدول التقدم :

الحالة	التقدم	$\text{RCOOH} + \text{HO}^- = \text{RCOO}^- + \text{H}_2\text{O}$			
ابتدائية	$x = 0$	n_0	$1.8 \cdot 10^{-3}$	0	بزيادة
انتقالية	x	$n_0 - x$	$1.8 \cdot 10^{-3} - x$	x	بزيادة
نهائية	x_f	$n_0 - x_f$	$1.8 \cdot 10^{-3} - x_f$	x_f	بزيادة

(د) وجدنا سابقا أن كمية مادة HO^- المتبقية في المحلول (S) هي : $n(\text{HO}^-) = 8.1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ ، و اعتمادا على جدول التقدم نجد : $x_f = 10^{-3} \text{ mol}$
 (هـ) $n_0(\text{COOH}) = x_f = 10^{-3} \text{ mol}$
 (و) $m_0(\text{RCOOH}) = n_0.M = 0.2 \text{ g} = 200 \text{ mg}$ ، و هي توافق الكتابة الموجودة على كيس مسحوق الإيوبروفين .

التمرين (2) : (الحل المفصل : تمرين مقترح 30 على الموقع)

يعطى : $\text{pKa}_2(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9.2$ ، $\text{pKa}_1(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^-) = 4.1$
 $\lambda(\text{NH}_4^+) = 7.4 \text{ mS.m}^2/\text{mol}$ ، $\lambda(\text{HO}^-) = 19.2 \text{ mS.m}^2/\text{mol}$

1- نضع حمض الأسكوربيك $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ النقي في الماء فنحصل على محلول S_1 تركيزه المولي C_a . يعطي قياس الـ pH للمحلول القيمة 2.8 عند الدرجة 25°C .
 أ- أكتب معادلة تفاعل الحمض مع الماء .
 ب- مثل جدول تقدم هذا التفاعل .

ج- بين العلاقة التالية : $\tau_f = \frac{K_{a1}}{K_{a1} + 10^{-\text{pH}}}$ ، حيث K_{a1} هو ثابت الحموضة للثنائية $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^-)$.

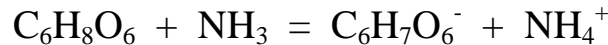
د- أحسب نسبة التقدم النهائي للتفاعل . ماذا تستنتج ؟

هـ- أوجد تركيز المحلول C_a .

2- ليكن المحلول S_2 المحضر بإذابة غاز النشادر NH_3 في الماء ، يعطي قياس قيمة الناقلية النوعية للمحلول القيمة $\sigma = 10.9 \text{ mS/m}$ مع نسبة التقدم النهائي 4% .
 أ- أكتب معادلة انحلال غاز النشادر في الماء .
 ب- مثل جدول تقدم التفاعل المنمذج لهذا الانحلال .
 ج- أثبت أنه يعبر عن التركيز المولي C_b لمحلول النشادر بالعلاقة التالية ثم أحسبه :

$$C_b = \frac{\sigma}{\tau_f (\lambda(\text{NH}_4^+) + \lambda(\text{HO}^-))}$$

3- نحضر مزيجا يتكون من $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ من حمض الأسكوربيك و 10^{-4} mol من النشادر ، ينمذج التفاعل الحادث بالمعادلة الكيميائية التالية :



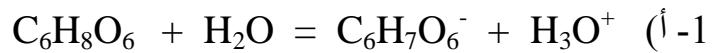
أ- أكتب عبارة ثابت التوازن K لهذا التفاعل بدلالة K_{a1} ، K_{a2} ، ثم احسبه ، ماذا تستنتج ؟

ب- مثل جدول التقدم لهذا التفاعل .

ج- التقدم النهائي لهذا التفاعل هو : $x_f = 10^{-4} \text{ mol}$. أوجد التركيب المولي المزيج في نهاية التفاعل ؟

د- أثبت أن قيمة pH المزيج في نهاية التفاعل تساوي 4.1 ، كما أن الصفة الغالبة في المزيج هي الصفة الحمضية .

أجوبة مختصرة :

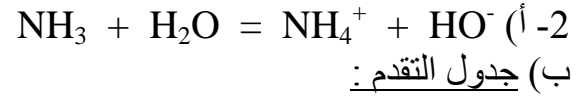


ب) جدول التقدم :

الحالة	التقدم	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^- + \text{H}_3\text{O}^+$
ابتدائية	$x = 0$	$n_0 = C_a V_a$ بزيادة 0 0
انتقالية	x	$C_a V_a - x$ بزيادة x x
نهائية	x_f	$C_a V_a - x_f$ بزيادة x_f x_f

(د) (48%) $\tau_f = 0.048$ ، $\tau_f < 1$ نستنتج أن انحلال حمض الأسكوربيك في الماء غير تام ، كما أنه حمض ضعيف .

$$C_a = \frac{[H_3O^+]_f}{\tau_f} = 3.3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} \quad \text{(هـ)}$$



الحالة	التقدم	$NH_3 + H_2O = NH_4^+ + H_3O^+$
ابتدائية	$x = 0$	$n_0 = C_b V_b$ بزيادة 0 0
انتقالية	x	$C_b V_b - x$ بزيادة x x
نهائية	x_f	$C_b V_b - x_f$ بزيادة x_f x_f

$$C_b = \frac{\sigma}{\tau_f (\lambda(NH_4^+) + \lambda(HO^-))} = 10 \text{ mol/m}^3 = 10^{-2} \text{ mol/L} \quad \text{(ج)}$$

(أ-3) $K = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 1.26 \cdot 10^5$ ، نلاحظ أن $K > 10^4$ ، نستنتج أن تفاعل حمض الأسكوربيك مع النشادر تام .
(ب) جدول التقدم :

الحالة	التقدم	$C_6H_8O_6 + NH_3 = C_6H_7O_6^- + NH_4^+$
ابتدائية	$x = 0$	$2 \cdot 10^{-4}$ 10^{-4} 0 0
انتقالية	x	$2 \cdot 10^{-4} - x$ $10^{-4} - x$ x x
نهائية	x_f	$2 \cdot 10^{-4} - x_f$ $10^{-4} - x_f$ x_f x_f

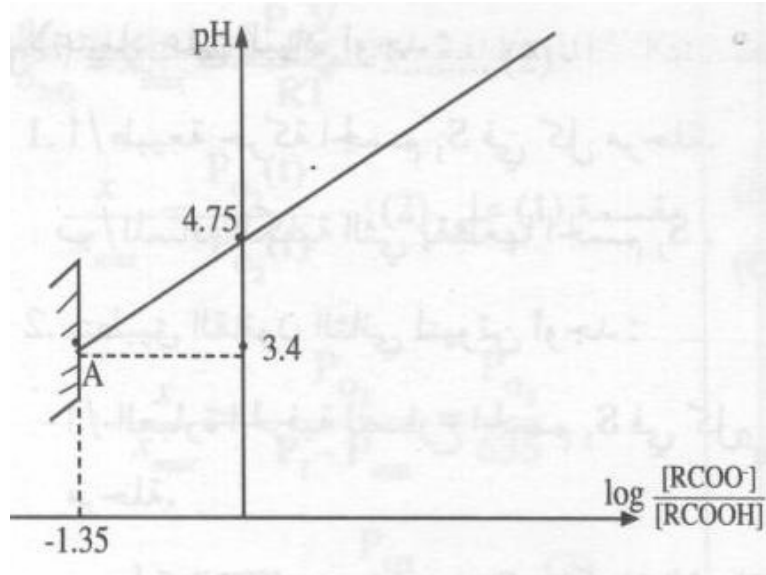
$$\text{(ج-)} \quad n_f(NH_3) = 0 \quad , \quad n_f(C_6H_8O_6) = 10^{-4} \text{ mol} \quad , \quad n_f(NH_4^+) = n_f(C_6H_7O_6^-) = 10^{-4} \text{ mol}$$

(د) اعتمادا على النتائج السابقة يمكن إيجاد : $[C_6H_8O_6]_f = [C_6H_7O_6^-]_f$ أي لا متغلب في هذه الثنائية ، بينما يمكن إيجاد $[NH_4^+]_f > [NH_3]_f$ ، أي أن الحمض متغلب ، و على العموم تكون الصفة الغالبة في الوسط التفاعلي هي الصفة الحامضية .

التمرين (3) : (الحل المفصل : تمرين مقترح 31 على الموقع)

نحل في الماء المقطر كتلة $m_0 = 0.6 \text{ g}$ من حمض عضوي صيغته من الشكل $R-COOH$ فنحصل على محلول مائي حجمه 1L .

- أكتب معادلة الانحلال في الماء موضحا الثنائيات (أساس/حمض) الداخلة في التفاعل .
- نأخذ $V_a = 20 \text{ mL}$ من المحلول الناتج و نعايره بمحلول مائي لهيدروكسيد الصوديوم $NaOH$ تركيزه المولي $C_b = 0.01 \text{ mol/L}$ و عند كل إضافة للمحلول الأساسي نأخذ قياسات معينة عند الدرجة $25^\circ C$ ، و نرسم البيان الموضح في الشكل المقابل ، حيث $[R-COOH]$ هو التركيز المولي للحمض المتبقي .
أ- مثل جدول تقدم التفاعل المنمذج لهذا الانحلال .
ب- أحسب تراكيز الأفراد الكيميائية المتواجدة في المحلول المائي الناتج عند النقطة A .



- 3- عندما نضيف 10 mL من المحلول الأساسي يكون pH المزيج 4.75 (الشكل) .
 أ- ماذا تمثل هذه النقطة ؟ استنتج حجم محلول هيدروكسيد الصوديوم المضاف عند التكافؤ .
 ب- أحسب التركيز C_a المولي للمحلول الحمضي .
 ج- أوجد الصيغة الجزيئية المجمل للحمض العضوي علما أن صيغته العامة $C_nH_{2n}O_2$ ثم اذكر اسمه .

أجوبة مختصرة :

2- أ) جدول التقدم : $RCOOH + H_2O = H_3O^+ + RCOO^-$ ، الثنائيات : (H_3O^+/H_2O) ، $(RCOOH/RCOO^-)$.

الحالة	التقدم	$RCOOH + H_2O = RCOO^- + H_3O^+$			
ابتدائية	$x = 0$	$n_0 = C_a V_a$	زيادة	0	0
انتقالية	x	$C_a V_a - x$	زيادة	x	x
نهائية	x_f	$C_a V_a - x_f$	زيادة	x_f	x_f

ب) $[H_3O^+] = 10^{-3.4} = 4.10^{-4} \text{ mol/L}$ ، $[HO^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]_f} = 2.5.10^{-11} \text{ mol/L}$.

$[RCOO^-]_f = [H_3O^+] = 4.10^{-4} \text{ mol/L}$ ، $[RCOOH]_f = \frac{[RCOO^-]_f}{10^{-1.35}} = 8.9.10^{-3} \text{ mol/L}$.

3- أ) تمثل نقطة نصف التكافؤ ، $V_{bE} = 20 \text{ mL}$ ، ب) $C_a = \frac{C_b V_{bE}}{V_a} = 0.01 \text{ mol/L}$.

ج) من جهة : $M = \frac{m_{0A}}{C_a V_a} = 60 \text{ g/mol}$ و من جهة أخرى : $M = 14n + 32$ ، إذن : $n = 2$ ← الصيغة $C_2H_4O_2$ أو CH_3COOH و حمض الإيثانويك (حمض الخل) .

التمرين (4) : (الحل المفصل : تمرين مقترح 32 على الموقع)

نذيب حجم V_0 من غاز النشادر NH_3 في حجم $V = 200 \text{ mL}$ من الماء المقطر ، فنحصل على محلول (S_0) من النشادر تركيزه المولي C_0 . نأخذ $V_b = 20 \text{ mL}$ من المحلول (S_0) و نعايره بمحلول حمض كلور الهيدروجين ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$) تركيزه المولي $C_a = 12.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$.

- عند إضافة 4 mL من محلول حمض الكلور إلى محلول النشادر يأخذ pH المزيج القيمة 9.5 .
 1- أكتب معادلة تفاعل المعايرة .
 2- بين أن تفاعل المعايرة هو تفاعل تام .

3- أكتب معادلة تفاعل النشادر مع الماء ثم أعط النسبة $\frac{[\text{NH}_3]_f}{[\text{NH}_4^+]_f}$ بدلالة τ_f .

- 4- أحسب نسبة التقدم النهائي τ_f لتفاعل تفكك النشادر في هذه الحالة .
 5- نتابع تطور التفاعل عن طريق معايرة pH مترية فنحصل على الجدول التالي :

$V_a (\text{mL})$	0	2	4	8	10	11	12
pH	10	9.7	9.5	9.2	8.8	8.7	7.6
$\text{NH}_3\%$							
$\text{NH}_4^+ \%$							

- أ- أكمل الجدول السابق .
 ب- ارسم كيفيا مخطط توزيع الصفة الغالبة للثنائية ($\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$) بدلالة حجم الحمض المضاف V_a .
 6- اعتمادا على الجدول عين قيمة الحجم المضاف عند التكافؤ V_{aE} .
 7- عين قيمة تركيز محلول النشادر C_0 ثم استنتج الحجم V_0 .
 المعطيات :

$$V_M = 22.4 \text{ L/mol} , \quad \text{pKa}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9.2$$

التمرين (5) : (الحل المفصل : تمرين مقترح 33 على الموقع)

- 1- أثبت أن التركيز المولي C_b لأساس ضعيف جدا في الماء ، يعطى بالعلاقة التالية :

$$C_b = 10^{(2\text{pH} - \text{pKa} - \text{pKe})}$$

2- عند معايرة حمض قوي بأساس قوي ، بين أنه :

• قبل التكافؤ يكون :
$$\text{pH} = -\log \frac{C_a V_a - C_b V_b}{V_a + V_b}$$

• بعد التكافؤ يكون :
$$\text{pH} = \text{pKe} - \log \frac{V_a + V_b}{C_b V_b + C_a V_a}$$